



Universidad Autónoma de Madrid

Departamento de Física de Materiales

Procesos no lineales múltiples en ferroeléctricos micro-estructurados

Luis Mateos Tapia



Universidad Autónoma de Madrid
Departamento de Física de Materiales

Procesos no lineales múltiples en ferroeléctricos micro-estructurados

Memoria presentada por

Luis Mateos Tapia

Para optar al grado de

Doctor en Ciencias Físicas

Dirigida por: **María de la O Ramírez Herrero**

A mis padres

Agradecimientos

Parece mentira, pero he llegado al final. Claro que no he llegado yo sólo, ha sido mediante la ayuda de muchas personas que me han ido empujando poco a poco. A todas ellas, y espero que no me deje a nadie en el tintero, mi más sincero agradecimiento.

En primer lugar, no me cabe duda de que todo este trabajo no habría sido posible sin la ayuda, apoyo y dedicación que la Dra. Mariola Ramírez me ha prestado estos últimos cuatro años. No sólo me ha ayudado en mi despertar científico enseñándome todos los entresijos de este “negocio”, sino que su carácter siempre optimista me ha ayudado a ver con otros ojos los muchos días de frustrante trabajo experimental. Al final siempre hay un día en el que se cumple eso de “venga Luisito que hoy triunfamos y revolucionamos la ciencia”. Te deseo la mejor de las suertes en estos tiempos que corren, porque sin personas como tú la ciencia en este país no tendría sentido. Ha sido un placer aprender de ti. Por todo ello, ¡muchísimas gracias Mariola!

La Profesora Luisa E. Bausá me brindó la oportunidad de trabajar en su grupo de investigación, me ofreció su apoyo, me ayudó con su experiencia científica y me animó a seguir siempre adelante. Por todo ello, mil gracias.

También me gustaría agradecer la ayuda que en algún momento u otro necesité de los miembros del grupo de espectroscopía laser.

Al Dr. Pablo Molina, siempre echando una mano y proponiendo soluciones a los problemas.

A la Profesora Carmen de las Heras, al Dr. Francisco Gallego, y a los compañeros de despacho y de horas de laboratorio: el Dr. Jesús Vicente García, Eduardo Yraola, Irene Carrasco y Laura Sánchez.

A los colaboradores científicos que pusieron su esfuerzo en algún momento u otro:

Al Dr. Kiyoshi Shimamura y a la Dra. Encarnación G. Vllora por proporcionarnos los cristales de BaMgF_4 , y la rapidísima respuesta que recibían nuestros e-mails solicitando ayuda.

Al Dr. Przemysław Jacek Dereń por proporcionarnos las nanopartículas de CaTiO_3 .

Al Profesor Cefe López y al Dr. Juan Galisteo por cedernos su laboratorio y equipamiento siempre que nos ha sido necesario.

Al Ministerio de Economía y Competitividad y a la Comunidad de Madrid por los distintos proyectos de investigación que han permitido realizar este trabajo: MAT2007-64686, MAT2009-1756, y MAT2010-17443.

También me gustaría dar las gracias a:

A Isidoro Poveda y Esperanza Salvador, técnicos del laboratorio de microscopia electrónica de barrido del SIDI, por su ayuda y buen hacer en las irradiaciones electrónicas.

Al Profesor José García Solé, Profesor Francisco Jaque y Profesor Daniel Jaque, por mostrarse siempre interesados en mi investigación y mis avances. Y por supuesto, por las tardes de fútbol.

A todos los miembros del Departamento de Física de Materiales, por su labor fundamental para que todo funcione como debería. En especial a aquellos que han ejercido como directores del departamento en este tiempo: Ernesto Diéguez, Ginés Lifante y Luis Viña.

A los compañeros de despacho, laboratorio, o café, que con el paso del tiempo puedo considerar amigos: Antonio Benayas, Blanca del Rosal, Emma Martín, Jon Martínez, Laura Martínez y Patricia Haro. Gracias por las charlas, comidas, café, charlas sobre comida, más café... ¡sin vosotros esto hubiera sido mucho más aburrido!

A los amigos que han hecho que el tiempo en Madrid pase volando: Daniel Calle, Nuria Bravo, Carlos Benito, Iñigo Gómara, Jorge Hernández “Moro”, Ángel González “Zamora”, Juan Ramón Grijota, Javier García y Sergio López. Y a los Charros: Alejandro Bueno y Álvaro Hierro.

A Asunción Deobarro, que me aguanta sin quejarse, o casi...y siempre tiene planes en mente.

A mi familia, siempre intrigada con lo que hago con las cristalería. A mi hermana, y en especial a mis padres, que me dieron una educación, nunca me negaron un libro y siempre me han apoyado en todo lo que quería hacer. No hubiera podido llegar aquí sin vosotros.

A todos vosotros, muchas gracias.

Índice

Capítulo 1 Introducción y objetivos	1
Capítulo 2 Sistemas ferroeléctricos: LiNbO_3, $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_5$, BaMgF_4	7
2.1 Introducción	8
2.2 Niobato de Litio (LiNbO_3)	8
2.2.1 Introducción	8
2.2.2 Estructura cristalina	9
2.2.3 Propiedades ferroeléctricas	11
2.2.4 Propiedades ópticas	11
2.2.5 Propiedades no lineales	13
2.2.6 Incorporación iones ópticamente activos	14
2.3 Niobato de Estroncio y Bario ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_5$)	15
2.3.1 Introducción	15
2.3.2 Estructura cristalina	15
2.3.3 Propiedades ferroeléctricas	18
2.3.4 Propiedades ópticas	19
2.3.5 Propiedades no lineales	20
2.3.6 Incorporación de iones ópticamente activos	21
2.4 Fluoruro de Magnesio y Bario (BaMgF_4)	22
2.4.1 Introducción	22
2.4.2 Estructura cristalina	23
2.4.3 Propiedades ferroeléctricas	24
2.4.4 Propiedades ópticas	25
2.4.5 Propiedades no lineales	27
2.4.6 Incorporación de iones ópticamente activos	28
2.5 Propiedades generales: Comparación	30
Capítulo 3 Micro-estructuración de dominios ferroeléctricos	31
3.1 Introducción	32
3.1.1 Dominios ferroeléctricos y paredes de dominio	34
3.1.2 Inversión de la polarización espontánea	35
3.2 Estructuración de dominios ferroeléctricos	36
3.2.1 Crecimiento Czochralski off-centered	37
3.2.2 Campo eléctrico externo aplicado mediante un patrón de electrodos	38
3.2.3 Microscopio de fuerzas piezoeléctricas (PFM)	42
3.2.4 Escritura directa mediante haz de electrones	44
3.3 Micro-estructuración de dominios ferroeléctricos en LiNbO_3, SBN y BaMgF_4	46
3.3.1 LiNbO_3	46
3.3.2 SBN	48
3.3.3 BaMgF_4	49

Capítulo 4 Óptica no lineal	51
4.1 Introducción	52
4.2 Fundamentos teóricos	53
4.2.1 Polarización no lineal del medio. Tensor susceptibilidad eléctrica no lineal $\chi^{(2)}$	53
4.2.2 Ecuaciones acopladas. Suma de frecuencias	56
4.2.3 Generación de segundo armónico	60
4.3 Métodos de ajuste de fases	62
4.3.1 Ajuste de fases birrefringente	62
4.3.2 Quasi-ajuste de fases	65
4.3.3 Cuasi-ajuste de fases en estructuras bidimensionales	68
4.4 Procesos de generación de segundo armónico en 2DNLPC	75
4.4.1 SHG por difracción <i>Bragg</i> no lineal	77
4.4.2 <i>Cerenkov</i> SHG	78
4.4.3 SHG por difracción <i>Raman-Nath</i> no lineal	80
4.5 Generación de tercer armónico	81
4.5.1 Generación de tercer armónico vía $\chi^{(3)}$	82
4.5.2 Generación de tercer armónico mediante cascada de procesos $\chi^{(2)}$	83
4.6 Otras consideraciones en los procesos de conversión de frecuencias	84
4.5.1 Birrefringencia óptica. Cristales uniáxicos y biáxicos	85
4.5.2 Patrones ordenados y desordenados	85
Capítulo 5 Estructuración de dominios ferroeléctricos en LiNbO₃	89
5.1 Introducción	90
5.2 Técnicas experimentales	91
5.2.1 Escritura directa por haz de electrones	91
5.2.2 Microscopio confocal	93
5.2.3 Microscopio de contraste de fase interferencial o <i>Nomarski</i>	95
5.2.4 Ataque químico selectivo	96
5.3 Fabricación de patrones de dominios ferroeléctricos en LiNbO₃	97
5.3.1 Voltaje de aceleración y densidad de carga depositada	97
5.3.2 Densidad de carga umbral. Crecimiento lateral	98
5.3.3 Mecanismo de inversión de la polarización espontánea mediante DEBW	102
5.3.4 Efectos de proximidad	106
5.3.5 Fabricación de patrones bidimensionales ordenados de dominios ferroeléctricos	108
5.4 Caracterización espectroscópica de dominios ferroeléctricos	111
5.4.1 Espectroscopía Raman	112
5.3.3 Espectroscopía de fluorescencia	115
5.3.4 Generación de segundo armónico	119
5.5 Conclusiones	120

Capítulo 6 Fabricación y caracterización de arreglos ordenados fluorescentes	123
6.1 Introducción	124
6.2 Fabricación de arreglos ordenados de hetero-estructuras fluorescentes	126
6.3 Caracterización espectroscópica	130
6.4 Conclusiones	139
Capítulo 7 Generación simultánea de múltiples armónicos en LiNbO₃	141
7.1 Introducción	142
7.2 Técnicas experimentales	143
7.3 Propiedades de la generación de segundo armónico <i>Cerenkov</i> en LiNbO ₃	144
7.4 Estudios de simetría mediante la generación de segundo armónico <i>Cerenkov</i>	150
7.5 Generación simultánea de armónicos de alto orden mediante cascada de procesos no lineales	156
7.5.1 Generación de procesos no lineales tipo Cerenkov	157
7.5.2 Generación de armónicos de orden superior mediante cascada de procesos $\chi^{(2)}$	160
7.5.3 Análisis de la respuesta no lineal en función de la polarización	165
7.5.4 Difracción <i>Raman-Nath</i> no lineal	166
7.5.5 Difracción <i>Bragg</i> no lineal. Generación de segundo armónico	173
7.5.6 Difracción <i>Bragg</i> no lineal. Generación de tercer armónico	177
7.6 Conclusiones	180
Capítulo 8 Generación simultánea de procesos paramétricos de SHG	181
8.1 Introducción	182
8.2 Técnicas experimentales	183
8.3 Procesos simultáneos de generación de segundo armónico	185
8.3.1 Generación de segundo armónico en SBN	185
8.3.2 Configuraciones de polarización en los procesos de SHG en SBN	189
8.3.3 Sintonizabilidad de los distintos procesos de SHG en SBN	193
8.4 Conclusiones	195
Capítulo 9 Fabricación de patrones de dominios y procesos no lineales en BaMgF₄	197
9.1 Introducción	198
9.2 Técnicas experimentales	199
9.2.1 Fabricación de patrones bidimensionales de dominios ferroeléctricos alternos	199
9.2.2 Espectroscopía Raman confocal	199
9.2.3 Experimentos de SHG tipo <i>Cerenkov</i>	200
9.2.4 Experimentos de THG vía $\chi^{(3)}$	200

9.3 Fabricación de patrones bidimensionales de dominios ferroeléctricos alternos	200
9.4 Generación de segundo armónico tipo <i>Cerenkov</i> en BaMgF₄	204
9.4.1 Procesos de generación de segundo armónico tipo <i>Cerenkov</i>	204
9.4.2 Distribución acimutal de la intensidad de SHG tipo <i>Cerenkov</i>	208
9.4.3 Estados de polarización de los procesos SHG tipo <i>Cerenkov</i>	210
9.5 Generación directa de tercer armónico UV vía $\chi^{(3)}$	212
9.6 Conclusiones	217
Capítulo 10 Conclusiones	219
Bibliografía	223

Lista de Acrónimos

1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
2DNLPC	Cristal fotónico no lineal bidimensional
AFM	Microscopio de fuerzas atómicas
BBO	β -BaB ₂ O ₄
BPM	Ajuste de fase birrefringente
CSHG	Generación de segundo armónico tipo <i>Cerenkov</i>
DEBW	Escritura directa por haz de electrones
EPR	Resonancia paramagnética electrónica
FWHM	Anchura a media altura
HVAFM	Microscopio de fuerzas atómicas de alto voltaje
IR	Infrarrojo
KTP	KTiOPO ₄
LBO	LiB ₃ O ₅
NLBD	Difracción <i>Bragg</i> no lineal
NLRN	Difracción <i>Raman-Nath</i> no lineal

OPO	Oscilador paramétrico óptico
PFM	Microscopio de fuerzas piezoeléctricas
QPM	Cuasi-ajuste de fases
RBS	Rutherford Back Scattering
RTP	RbTiOPO ₄
SBN	Sr _{0,6} Ba _{0,4} Nb ₂ O ₆
SEM	Microscopio electrónico de barrido
SFG	Suma de frecuencias
SHG	Generación de segundo armónico
Tc	Temperatura de Curie
THG	Generación de tercer armónico
UV	Ultravioleta

CAPÍTULO 1

Introducción y objetivos

Los materiales ferroeléctricos se caracterizan por poseer una polarización eléctrica espontánea que puede ser reorientada. Este hecho, junto con sus altos coeficientes electro-ópticos, acusto-ópticos, no lineales, etc, los dotan de nuevas funcionalidades, incrementando notablemente sus aplicaciones en diversas áreas científico-tecnológicas e industriales.

Desde el punto de vista de sus aplicaciones fotónicas, la inversión de la polarización espontánea origina un cambio de signo en la matriz susceptibilidad eléctrica no lineal de segundo orden $\chi_{ijk}^{(2)}$, de forma que puede ser aprovechada para la generación eficiente de diversos procesos no lineales de conversión de frecuencias mediante la técnica de cuasi-ajuste de fases. Esto hace de los materiales ferroeléctricos estructurados elementos clave en una gran variedad de dispositivos ópticos, debido al papel crucial de los procesos no lineales en la generación y el control de la luz en un amplio rango espectral.

De manera más específica, las estructuras unidimensionales ordenadas de dominios ferroeléctricos alternos constituyen hoy en día una herramienta ampliamente utilizada para la obtención eficiente de segundo armónico y oscilación paramétrica óptica cubriendo las regiones visible e infrarroja del espectro electromagnético [Zhu 1997, He, Liao 2003, Canalias 2005, Dunn 1999]. No obstante, estas estructuras únicamente tienen capacidad para generar procesos de conversión de frecuencias en una

única dirección, y a una única frecuencia. La extensión de la estructuración ferroeléctrica a redes bidimensionales de dominios ferroeléctricos permite, por un lado la generación sintonizable y multi-direccional de diversos procesos de conversión de frecuencias. Por otro lado, permite la generación simultánea de múltiples procesos de conversión de frecuencias en una única estructura, con la ventaja añadida del acceso a nuevas geometrías [Ellenbogen 2009, Molina 2008].

El empleo de estas estructuras presenta potenciales aplicaciones en diversos campos de la fotónica, tales como las telecomunicaciones, dada la posibilidad de fabricar dispositivos de generación multicolor o multiplexadores; en óptica cuántica, para la generación y control de pares de fotones con correlaciones cuánticas; o en dispositivos de control óptico tales como interruptores y deflectores ópticos [Pysher 2010, Ganany-Padowicz 2009, Ellenbogen 2008]. Sin embargo, el desarrollo de estos nuevos dispositivos fotónicos se encuentra actualmente limitados por dos factores: Por un lado, el número de materiales ferroeléctricos en los que se ha fabricado de manera exitosa estructuras ordenadas de dominios ferroeléctricos es muy reducido, limitándose a no más de diez de entre los más de mil materiales ferroeléctricos reportados en la actualidad. Por otro lado, el acceso a determinados procesos no lineales requiere de la fabricación de estructuras ferroeléctricas con un alto factor de llenado y periodicidades del orden del micrómetro, con extensiones espaciales cada vez mayores y en configuración volumétrica.

En este trabajo nos planteamos por tanto dos objetivos generales: *i)* La fabricación de estructuras 2D de dominios ferroeléctricos con periodicidades en el rango de la micra, altos factores de llenado, y áreas extensas, en distintos sistemas ferroeléctricos. *ii)* El empleo de las estructuras fabricadas para la demostración de procesos fotónicos novedosos.

Para ello se han estudiado tres tipos de materiales ferroeléctricos cuyas características difieren tanto a nivel estructural como en sus propiedades ópticas y ferroeléctricas. En particular, se han estudiado los sistemas: Niobato de Litio (LiNbO_3), Fluoruro de Magnesio y Bario (BaMgF_4) y Niobato de Estroncio y Bario ($\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_6\text{O}_2$).

El LiNbO_3 , es un material ampliamente empleado en fotónica, debido entre otras características, al alto valor de sus coeficientes acusto-ópticos, electro-ópticos y no

lineales así como por la posibilidad de incorporar iones ópticamente activos durante su crecimiento. El BaMgF₄ es, por el contrario, un material poco explorado y que presenta una serie de características que lo hacen particularmente atractivo: posee un rango de transparencia espectral excepcionalmente ancho que va a permitir la observación de fenómenos ópticos no accesibles en otros materiales. La transparencia del cristal BaMgF₄ abarca desde 125 nm hasta 10 μ m, es decir, parte del ultravioleta (UV), el visible y buena parte del infrarrojo (IR), mientras que la transparencia del cristal LiNbO₃ se ve limitada fuertemente en el UV (\sim 370 nm), así como en el IR (\sim 5 μ m). Su campo coercitivo es bajo, lo cual facilita la inversión de dominios ferroeléctricos en configuración volumétrica, presenta un elevado umbral de daño óptico y al igual que el LiNbO₃ permite incorporar iones láser ópticamente activos durante su crecimiento. Por último, el Niobato de Estroncio y Bario (SBN) se caracteriza fundamentalmente por su carácter relaxor y su baja temperatura de Curie, que le confieren unos altos valores de coeficientes no lineales a temperatura ambiente. Presenta además una característica de alto interés en el marco de este trabajo y es que durante su crecimiento se origina de forma espontánea una distribución aperiódica (“desordenada”) de dominios ferroeléctricos bidimensionales con tamaños micrométricos. Dicha superestructura, permite generar procesos no lineales de conversión de frecuencias sintonizables en un amplio rango espectral con carácter multidireccional.

La mayor parte de los estudios se han centrado en el sistema LiNbO₃. Dada la importancia de este sistema en el campo de la fotónica, son numerosos los trabajos previos relativos a su caracterización óptica no-lineal y su estructuración ferroeléctrica, lo cual nos ha permitido avanzar notoriamente en la obtención de estructuras ordenadas 2D de dominios ferroeléctricos con periodicidades en el rango de la micra y en consecuencia, en su repercusión en las aplicaciones de este sistema como dispositivo óptico multifuncional a partir de la generación simultánea de múltiples armónicos en forma de haces cónicos sintonizables en un amplio rango espectral.

Por otro lado, las estructuras fabricadas se han utilizado como sistema base para obtener arreglos ordenados de hetero-estructuras fluorescentes con geometrías innovadoras -circular y hexagonal- a escala micrométrica. Dichos arreglos se han obtenido mediante la incorporación de nanopartículas activadas ópticamente con iones fluorescentes de tierras raras (Er³⁺, Nd³⁺).

En el caso del sistema BaMgF_4 la inversión de dominios en BaMgF_4 solo había sido reportada en materiales puros y en 1D, limitando por tanto el potencial del sistema como dispositivo óptico multifuncional. Por tanto, uno de los objetivos de esta tesis se centró en la fabricación de diferentes estructuras 2D de dominios ferroeléctricos, tanto en sistemas puros como ópticamente activos, así como en su caracterización óptica no lineal en las regiones visible y ultravioleta del espectro electromagnético.

Por último, utilizando estructuras 2D desordenadas de dominios ferroeléctricos basados en cristales de $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$, se estudia la posibilidad de obtener hasta tres procesos simultáneos de generación de segundo armónico, con diferentes estados de polarización y sintonizables en un amplio rango espectral. Si bien la sintonizabilidad de los procesos no lineales es un hecho bien conocido, la posibilidad de generar simultáneamente múltiples procesos concurrentes y con distintos estados de polarización no había sido abordada en este tipo de estructuras, abriéndose por tanto una nueva vía para la utilización de sistemas desordenados en procesos de óptica cuántica a partir de la generación no lineal de pares de fotones entrelazados.

La memoria se encuentra estructurada en 10 capítulos que se ha pretendido que sean en cierta medida autocontenidos. Los tres primeros, de carácter introductorio, pretenden aportar una visión general tanto de los materiales empleados como del estado del arte en la estructuración de dominios ferroeléctricos. Se introduce además el formalismo teórico necesario para abordar la generación de procesos no lineales de conversión de frecuencias. Los capítulos 5-9 se dedican a los resultados experimentales. Cada uno de ellos cuenta con una introducción, una descripción del montaje experimental empleado y la presentación y discusión de los resultados obtenidos. Los tres primeros (Capítulos 5, 6 y 7) están dedicados al sistema LiNbO_3 e incluyen los principales resultados obtenidos en la estructuración ferroeléctrica, su utilización para la obtención de arreglos ordenados de micro-estructuras luminiscentes y la generación simultánea de múltiples procesos no lineales de conversión de frecuencias. Los resultados relativos a la generación de procesos paramétricos de segundo armónico en el sistema SBN se presentan en el capítulo 8. El capítulo 9 se muestra la fabricación de estructuras 2D de dominios ferroeléctricos en BaMgF_4 y su empleo para la obtención de procesos no lineales de conversión de frecuencias en los rangos espectrales visible y ultravioleta. Por último, el capítulo 10 resume las principales conclusiones del trabajo realizado.

De manera más específica, el contenido de los distintos capítulos se describe brevemente a continuación:

Capítulo 1. Introducción y objetivos. Se describe brevemente el estado del arte actual de los temas abordados en esta tesis, se enumeran los objetivos que se pretende alcanzar y se da una descripción de la estructura de la memoria.

Capítulo 2. Sistemas ferroeléctricos: LiNbO_3 , SBN, y BaMgF_4 . Se presentan las principales propiedades estructurales, ópticas y ferroeléctricas de los tres materiales empleados en este trabajo.

Capítulo 3. Micro-estructuración de dominios ferroeléctricos. Se introducen las principales técnicas existentes para la inversión de dominios ferroeléctricos y se detalla brevemente los logros alcanzados a través de las diferentes técnicas en los materiales ferroeléctricos empleados a lo largo de esta tesis.

Capítulo 4. Óptica no lineal. Se introducen los principales conceptos referentes a la óptica no lineal y los procesos de conversión de frecuencias. De igual forma, se analizan las técnicas de ajuste de fases birrefringente y de cuasi-ajuste de fases en estructuras 1D y 2D de dominios ferroeléctricos.

Capítulo 5. Estructuración de dominios ferroeléctricos en LiNbO_3 mediante escritura directa por haz de electrones. En este capítulo se muestran los resultados obtenidos referentes a la estructuración de dominios ferroeléctricos en LiNbO_3 mediante la técnica de escritura directa por haz de electrones. Asimismo, se presenta un estudio espectroscópico de las estructuras fabricadas (puras y ópticamente activas) mediante la combinación de tres técnicas no invasivas y complementarias: Raman, fluorescencia y generación de segundo armónico, en geometría confocal y con resolución a escala micrométrica.

Capítulo 6. Fabricación y caracterización de arreglos ordenados de hetero-estructuras fluorescentes a escala micrométrica. En este capítulo se describe la fabricación de arreglos ordenados de hetero-estructuras fluorescentes a escala micrométrica mediante la incorporación de nanopartículas de CaTiO_3 activadas ópticamente con iones de tierras raras en cavidades micrométricas en LiNbO_3 . Las hetero-estructuras fabricadas son evaluadas como emisores de luz con distintas geometrías en un amplio rango espectral, y se analizan los procesos de

transferencia de energía entre iones de tierras raras confinados espacialmente en regiones anulares de tamaños micrométricos.

Capítulo 7. Generación simultánea de múltiples armónicos en estructuras bidimensionales ordenadas de dominios ferroeléctricos en LiNbO_3 . En este capítulo se estudia la posibilidad de emplear la respuesta no lineal obtenida mediante procesos de generación de segundo armónico en configuración cónica para el análisis de la simetría y ordenamiento cristalino de los materiales ferroeléctricos. Asimismo, se estudia la generación simultánea de múltiples armónicos de alto orden en geometría cónica gracias a las estructuras de dominios ferroeléctricos fabricadas. En particular se examinan las características tres procesos no lineales de generación de frecuencias: generación *Cerenkov* no lineal, difracción *Raman-Nath* no lineal, y difracción *Bragg* no lineal.

Capítulo 8. Generación simultánea de procesos paramétricos de segundo armónico en estructuras de dominios desordenadas. En este capítulo se analiza la generación de tres procesos concurrentes de segundo armónico con distintos estados de polarización obtenidos a partir de las estructuras desordenadas de dominios ferroeléctricos que aparecen de manera natural en los cristales de SBN. La naturaleza y sintonizabilidad de los tres procesos se estudia a través de distintas configuraciones de polarización.

Capítulo 9. Fabricación de patrones de dominios ferroeléctricos y procesos no lineales en BaMgF_4 . En este capítulo se demuestra la posibilidad de fabricar estructuras bidimensionales de dominios ferroeléctricos en BaMgF_4 mediante la técnica de escritura directa por haz de electrones. Asimismo, se demuestra la capacidad de las estructuras fabricadas para la generación de haces cónicos de segundo armónico mediante procesos tipo *Cerenkov* y se investiga la posibilidad de generar tercer armónico en la región ultravioleta del espectro mediante procesos no lineales cúbicos vía $\chi^{(3)}$.

Capítulo 10. Conclusiones. Por último se resumen las principales conclusiones obtenidas en esta memoria.

CAPÍTULO 2

Sistemas ferroeléctricos: Niobato de Litio, Niobato de Estroncio y Bario, Fluoruro de Magnesio y Bario

En este capítulo se presentan una breve descripción de las principales propiedades ópticas, estructurales y ferroeléctricas de los materiales utilizados durante la realización de esta tesis: el Niobato de Litio (LiNbO_3), el Fluoruro de Magnesio y Bario (BaMgF_4) y el Niobato de Estroncio y Bario ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_5$).

2.1 Introducción

Durante esta memoria la microestructuración de dominios ferroeléctricos y/o el estudio de sus propiedades no lineales se han llevado a cabo en los sistemas LiNbO_3 , $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_5$ y BaMgF_4 . Todos ellos son cristales ferroeléctricos a temperatura ambiente, transparentes en las regiones visible e infrarroja de espectro y pueden albergar impurezas dopantes como metales de transición e iones trivalentes de tierras raras.

Sin embargo, desde un punto de vista más fundamental, sus principales características difieren notablemente, tanto a nivel estructural como en sus propiedades ópticas y ferroeléctricas. Esto le confiere a cada uno de ellos distintas características que pueden ser explotadas para muy distintas aplicaciones.

A continuación, se describen las propiedades estructurales, ferroeléctricas y ópticas correspondientes a cada uno de los sistemas.

2.2 Niobato de Litio (LiNbO_3)

2.2.1 Introducción

El niobato de litio es uno de los cristales ferroeléctricos más ampliamente utilizado en el campo de la fotónica debido a sus altos coeficientes electro-ópticos, piezoeléctricos, acusto-ópticos y no lineales, entre otros, y su rango de transparencia. De hecho, el LiNbO_3 se utiliza como base para fabricar diversos dispositivos comerciales [Yariv 1989]. Presenta además otras ventajas añadidas que incluyen la posibilidad de fabricar guías de onda, la generación de acción láser y autodoblado de frecuencia, o la posibilidad de fabricar estructuras ordenadas de dominios ferroeléctricos alternos en estructuras unidimensionales y bidimensionales [Prokhorov 1990].

El niobato de litio fue sintetizado químicamente por primera vez en 1949 por Matthias y Remeika [Matthias 1949]. En 1965 Ballman y Fedulov lograron obtenerlo en forma de monocristal mediante el método Czochralski [Ballman 1965, Fedulov 1965]. Actualmente la producción de este material se encuentra en una fase ya madura, de

manera que es posible obtener LiNbO_3 con buena calidad cristalográfica, en distintas estequiometrias y con diversos iones dopantes.

Durante esta memoria se han utilizado cristales puros de LiNbO_3 , y activados con iones láser de tierras raras trivalentes $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}^{3+}$ y $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}$ con concentraciones 0.5 y 0.02 wt. %, respectivamente. En todos los casos se utilizó la composición congruente, crecida mediante el método Czochralski. Dicha composición es la más sencilla de obtener, y presenta un defecto de iones de litio $\text{Li}/\text{Nb}=0.945$, siendo el origen de defectos estructurales en los cristales de LiNbO_3 . Este tipo de defectos tiene importantes consecuencias, por ejemplo se ha demostrado un incremento en el valor del campo coercitivo, la disminución de los coeficientes electro-ópticos o la aparición de birrefringencia óptica [Gopalan 1998, Tian 2004]. Por otro lado, se ha demostrado que las distintas estequiometría del LiNbO_3 producen variaciones en parámetros tales como la temperatura de Curie [Bergman 1968, Bordui 1991], la densidad, el parámetro de red [Chow 1974] o el borde de absorción [Földvári 1984]. Desarrollos posteriores en las técnicas de crecimiento mediante el método Czochralski con doble crisol o el equilibrio en fase vapor han permitido la obtención de cristales de alta calidad con composiciones cercanas a las estequiométrica [Kitamura 1992, Kitamura 1998].

2.2.2 Estructura cristalina

El niobato de litio a temperatura ambiente tiene simetría hexagonal, grupo espacial $R3c$ y grupo puntual $3m$ (C_{3v}). La disposición atómica consiste en planos empaquetados de átomos de oxígeno en una configuración hexagonal compacta [Weis 1985], de esta manera se forman octaedros ligeramente distorsionados cuyos vértices son los átomos de oxígeno. Los iones de litio y niobio se sitúan dentro de estos octaedros, de forma que uno de cada tres octaedros es ocupado por un átomo de litio, otro por un átomo de niobio, y el tercero queda vacante ($\text{Li}^+-\text{Nb}^{5+}$ -vacante) [Megaw 1954]. El eje c se define como el eje respecto al cual la estructura cristalina presenta simetría de rotación triple, mientras que los otros dos ejes son ortogonales respecto al eje c . El eje a es perpendicular a los planos de simetría especular y el eje b paralelo a los mismos [Weis 1985]. En la fase ferroeléctrica los iones de litio y niobio están ligeramente desplazados a lo largo del eje c , lo que genera un momento dipolar

permanente en dicho eje dando lugar al carácter ferroeléctrico del material [Megaw 1954].

Por encima de la temperatura de Curie (T_c), alrededor de 1200°C , la fase cambia de ferroeléctrica a paraeléctrica. La estructura en este caso pertenece al grupo espacial $R3c$ y grupo puntual $\bar{3}m$ (D_{3d}). La disposición atómica se ve ligeramente alterada con respecto a la fase ferroeléctrica: los átomos de litio se sitúan en el mismo plano que el triángulo de oxígeno, mientras que los átomos de niobio se sitúan centrados entre dichos triángulos. Por su parte, los oxígenos forman octaedros regulares. De esta manera, la estructura presenta simetría de inversión y por tanto se encuentra ausente de momento dipolar permanente.

La estructura cristalina tanto en su fase ferroeléctrica como paraeléctrica se muestra en la Figura 2.1, los círculos negros, blancos y rayados representan los iones de litio, oxígeno y niobio, respectivamente. Se puede apreciar la secuencia de apilamiento de los cationes (Li^+ , Nb^{5+} , vacante) en ambas estructuras, así como su desplazamiento a lo largo del eje c en la fase ferroeléctrica

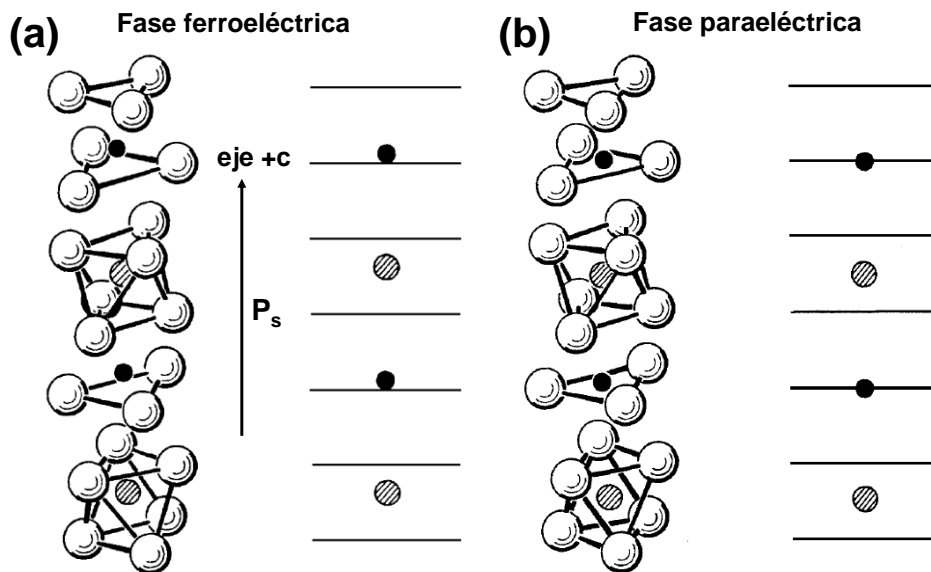


Figura 2.1 (a) Estructura cristalina del LiNbO_3 (izquierda) y desplazamiento de los cationes a lo largo del eje c (derecha) en la fase ferroeléctrica, y (b) paraeléctrica. Los círculos negros, blancos y rayados representan los iones de litio, oxígeno y niobio, respectivamente. Se puede apreciar la secuencia de apilamiento de los cationes (Li^+ , Nb^{5+} , vacante) en ambas estructuras [Weis 1985].

2.2.3 Propiedades ferroeléctricas

La composición congruente del LiNbO_3 tiene fase ferroeléctrica hasta la temperatura de Curie ($T_c \sim 1200^\circ\text{C}$). A temperatura ambiente la polarización espontánea toma el valor de $70 \pm 2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y el campo coercitivo $22 \pm 2 \text{ kV}/\text{mm}$, valores que varían con la temperatura [Gopalan 1998]. Como se ha mencionado en el apartado anterior, cuando el cristal pasa de fase paraeléctrica a la fase ferroeléctrica los iones de litio y niobio se desplazan a lo largo del eje c . La dirección de desplazamiento determina el sentido positivo del vector polarización espontánea \mathbf{P}_s . Este desplazamiento puede producirse en distintos sentidos para diferentes regiones del cristal cada una de las cuales se denomina “dominio ferroeléctrico”. Por tanto, después del crecimiento Czochralski es común encontrar dominios ferroeléctricos alternos rotados 180° . La forma en que se ordenan estas regiones depende de muchos factores como son: la dirección y parámetros de crecimiento, la estequiometría o la incorporación de impurezas en el fundido. Para cristales crecidos por el método Czochralski a lo largo del eje c , la estructura de dominios natural consiste en capas cilíndricas concéntricas al eje c con polarizaciones alternas. Para crecimientos a lo largo de cualquiera de los otros ejes (a ó b), la estructura consiste en dominios alternos que crecen apilados uno sobre otro a lo largo del eje de tiro, con polarización espontánea perpendicular a la dirección del crecimiento.

El control sobre el tamaño y la geometría de estos dominios, ya sea mediante crecimiento, o mediante técnicas de inversión de dominios se ha convertido en el objetivo de numerosos estudios debido a su repercusión no sólo en el campo de la fotónica si no en el desarrollo de transductores, moduladores, etc. Por ello, es uno de los principales objetivos de esta tesis.

2.2.4 Propiedades ópticas

El LiNbO_3 es un cristal anisótropo uniáxico negativo, consecuentemente presenta dos índices de refracción, ordinario y extraordinario. El índice extraordinario es menor que el ordinario con un valor de birrefringencia $\Delta n = n^e - n^o \approx -0.09$. Asimismo, el rango de transparencia del LiNbO_3 se extiende desde la región ultravioleta a $0.35 \mu\text{m}$ hasta el infrarrojo a $5.2 \mu\text{m}$. Los valores de los índices de refracción en las diferentes regiones espectrales han sido estudiados para diferentes estequiometrias y

diferentes dopantes. Como caso más general, Schlarb y Betzler presentaron una ecuación Sellmeier aplicable a un amplio rango de concentraciones arbitrarias de Li y MgO, válida para la región espectral comprendida entre 400 y 1200 nm y un rango de temperaturas entre -50 y 250 °C [Schlarb 1993]. Una recopilación de las diferentes ecuaciones Sellmeier obtenidas para el LiNbO_3 se puede encontrar en el trabajo de Wong et. al [Wong 2002].

Para el caso concreto de la composición congruente de LiNbO_3 los índices de refracción han sido ajustados según Zelmon [Zelmon 1997], a una ecuación de Sellmeier del tipo:

$$n^2 = 1 + A \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - B} + C \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - D} + E \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - F} \quad (2.1)$$

válida en el rango espectral correspondiente a 0.4 - 5.0 μm . La longitud de onda λ viene dada en micrómetros y A, B, C, D, E y F son parámetros dependientes del cristal. Los valores de estos parámetros están listados en la Tabla 2.1.

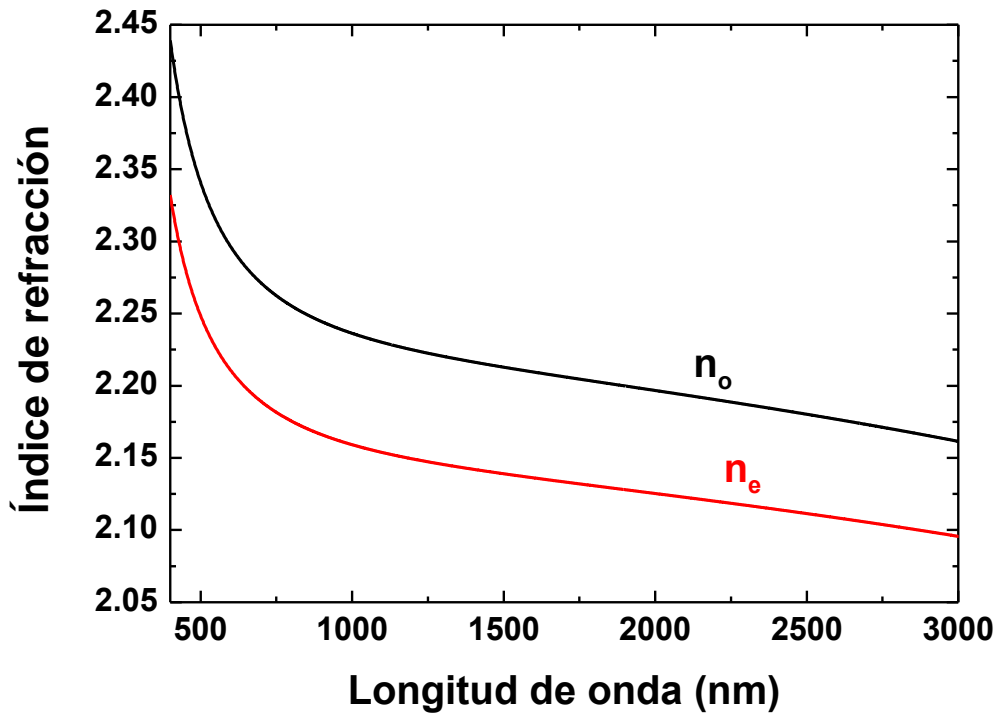


Figura 2.2. Relación de dispersión para n_o y n_e para la composición congruente de LiNbO_3 .

	A	B	C	D	E	F
n_o	2.6734	0.01764	1.2290	0.05914	12.614	474.6
n_e	2.9804	0.02047	0.5981	0.0666	8.9543	416.08

Tabla 2.1. Parámetros de Sellmeier para los índices de refracción ordinario y extraordinario para la composición congruente de LiNbO_3 [Zelmon 1997].

En la Figura 2.2 de acuerdo a la expresión (2.1) se han representado los valores de los índices de refracción ordinario y extraordinario para una muestra de LiNbO_3 en el rango comprendido entre 0.4 y 3 μm .

2.2.5 Propiedades no lineales

Para estudiar y utilizar las propiedades ópticas no lineales, que permiten el acoplamiento entre ondas electromagnéticas es necesario tener en cuenta la polarización no lineal de segundo orden, que para materiales anisótropos viene determinada por el tensor susceptibilidad eléctrica de segundo orden $\chi_{ijk}^{(2)}$. Teniendo en cuenta las propiedades de simetría para los cristales de LiNbO_3 , el tensor $\chi_{ijk}^{(2)}$ queda caracterizado conociendo los elementos d_{31} , d_{33} y d_{22} , y toma la forma:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & -d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

El valor de dichos coeficientes queda recogido en la Tabla 2.2.

	d_{22} (pm/V)	d_{31} (pm/V)	d_{33} (pm/V)
LiNbO_3 congruente	2.3	5.95	34.4

Tabla 2.2. Coeficientes no lineales d_{ij} para el cristal de LiNbO_3 congruente según Shoji [Shoji 1997]

La generación eficiente de segundo armónico se puede conseguir mediante ajuste de fases birrefringente tipo I, o mediante la técnica de cuasi ajuste de fases.

2.2.6 Incorporación iones ópticamente activos

El LiNbO_3 ha sido impurificado con una gran variedad de iones con el fin de otorgar al sistema nuevas funcionalidades, que junto con las propiedades intrínsecas del material otorga a este de una gran multifuncionalidad. Entre la gran variedad de iones utilizados cabe destacar:

- Mg^{2+} , Zn^{2+} y Sc^{3+} como inhibidores de daño fotorefractivo.
- Iones de tierras raras: Nd^{3+} , Pr^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} o metales de transición: Cr^{3+} y Hf^{4+} con el objeto de utilizarlos como sondas ópticas u obtener acción láser.
- Fe^{2+} como intensificador de efecto fotorefractivo, con aplicaciones holográficas o en el campo de las memorias ópticas.
- Ti^{4+} , H^+ , y Zn^{2+} con el objeto de modificar el índice de refracción del material para la fabricación de guías de onda.

En particular, el uso de tierras raras como dopante en la matriz de LiNbO_3 ha permitido obtener emisión coherente estimulada [Johnson 1969] así como láseres compactos con autodoblado de frecuencia, q-switching y mode-locking [Cordovaplaza 1987, de Micheli 1990]. Para la obtención de acción láser, además de la incorporación de tierras raras, es habitual co-dopar la matriz con MgO para evitar el efecto fotorefractivo [Fan 1986, Brinkmann 1991, Montoya 2000].

El sitio de red que ocupan los iones dopantes depende de la valencia del ión y del radio iónico. Estudios basados en RBS (“Rutherford Back Scattering”) en canalización iónica confirmaron que los iones trivalentes de tierras raras ocupaban preferentemente el sitio asociado al ión Li^+ con un ligero desplazamiento a lo largo del eje ferroeléctrico y que dependen linealmente del radio iónico de la impureza [Lorenzo 1997]. Para impurezas penta- y hexavalentes, técnicas de resonancia paramagnética electrónica (EPR, “Electro Paramagnetic Resonance”) y de espectroscopia óptica han demostrado que el sitio de red ocupado corresponde preferentemente al del ión Nb^{5+} .

2.3 Niobato de Estroncio y Bario ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_5$)

2.3.1 Introducción

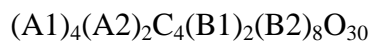
Al igual que en el caso del LiNbO_3 , el niobato de estroncio y bario (SBN) presenta un particular interés en el campo de la fotónica debido a sus propiedades fotorefractivas, piroeléctricas y electroópticas [Lenzo 1967, Glass 1969]. Además, posee una estructura de dominios aperiódicos, con tamaños comprendidos entre 0.2 y 8 μm , que aparece de forma natural en el cristal cuando pasa de la fase paraeléctrica a la fase ferroeléctrica. Esta estructura ha sido explotada en procesos no lineales de conversión de frecuencias sintonizables. Asimismo, es posible fabricar guías de onda, bien mediante técnicas fotorefractivas [Yoshinada 1990, Kamshilin 1993], o bien inducidas ópticamente a partir de las variaciones de dominios ferroeléctricos [Bekker 1998] permitiendo la implementación de circuitos ópticos a escala micrométrica.

El niobato de estroncio y bario a temperatura ambiente es un cristal ferroeléctrico con fórmula química $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_5$. La existencia del compuesto fue publicada independientemente en 1960 por Francombe e Ismailzade [Francombe 1960, Ismailzade 1960], pero no fue hasta 1967 cuando se crecieron unos cristales de tamaño considerable, para el rango $0.25 \leq x \leq 0.75$ [Ballman 1967]. Existen diversos métodos de crecimiento: Czochralski, Bridgman, Stepanov, Stepanov con doble crisol, método de la zona flotante, método de flujo... En general, la obtención de cristales grandes y de buena calidad óptica representa problemas por lo que la composición congruente, correspondiente con el valor $x \approx 0.61$ [Megumi 1976, Ulex 2004], es la composición más estudiada. La temperatura de transición es relativamente baja, variando entre los 20 y 250°C en función de la estequiometría [Glass 1969, David 2004].

2.3.2 Estructura cristalina

El SBN a temperatura ambiente en cualquier composición estequiométrica presenta una estructura cristalina denominada tungsteno-bronce tetragonal perteneciente a la simetría 4mm y grupo espacial P4bm. Para temperaturas superiores a la temperatura de Curie el SBN sufre una transición a la fase paraeléctrica, y la estructura del material adopta una simetría 4/mmm [Jamieson 1968].

La Figura 2.3 (a) muestra la estructura cristalina del SBN en su fase ferroeléctrica. La estructura tungsteno-bronce tetragonal tiene una fórmula general que puede expresarse como:



Los sitios B1 y B2 se definen por los 10 octaedros de oxígeno, que unidos por sus vértices, forman la celda unidad. Se diferencian en que son de dos tipos cristalográficos no equivalentes diferenciados por sus distancias de enlace. Asimismo, esta distribución de octaedros da lugar a los otros 3 sitios catiónicos (A1, A2 y C) que aparecen a lo largo del eje *c*. En la Figura 2.3 (b) se representa un esquema de estos tres canales. El de menor tamaño, sitio C, corresponde a un canal trigonal con índice de coordinación 9; el de tamaño intermedio, sitio A1, corresponde a un canal tetragonal con índice de coordinación 12; y el de mayor tamaño, sitio A2, corresponden con un canal pentagonal con índice de coordinación 15 [Jamieson 1968].

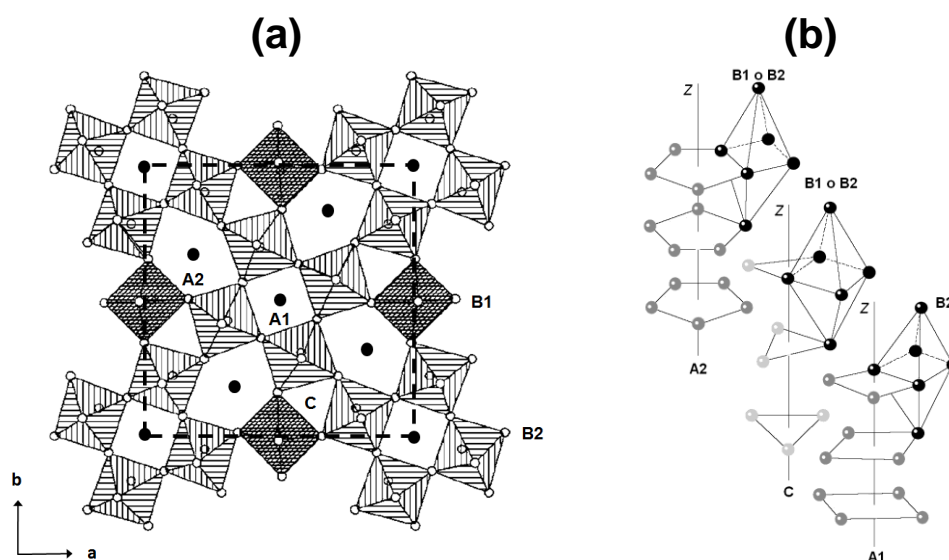


Figura 2.3 (a) Proyección cenital de la celda unidad del SBN, donde se muestran los sitios A1, A2 y C, así como los octaedros B1 y B2. **(b)** Sitios de red de la estructura cristalina del SBN.

En el SBN los sitios de red B1 y B2 están totalmente ocupados por cationes Nb^{5+} . A su vez, el sitio C se encuentra vacío debido a su pequeño tamaño. Por su parte, los sitios A1 se encuentran parcialmente ocupados por iones de Sr^{2+} , y los sitios A2 se encuentran parcialmente ocupados por iones de Sr^{2+} y Ba^{2+} . La ocupación de estos sitios depende fuertemente de la estequiometría del compuesto [Jamieson 1968, Chernaya 1997, Woike 2003]. Debido a ello, la estructura del SBN presenta un alto desorden

catiónico, el cual disminuye a medida que aumenta la cantidad de Ba en el material. Este alto grado de desorden otorga al SBN algunas de sus propiedades más interesantes, como es el comportamiento como ferroeléctrico relaxor o la estructura bidimensional de dominios ferroeléctricos aperiódicos que de manera espontánea se forma a temperaturas inferiores a la temperatura de Curie.

El carácter ferroeléctrico del material viene determinado por el desplazamiento de algunos átomos en la estructura a lo largo del eje c , de tal manera que crean un valor de polarización espontánea P_s distinto de cero en la dirección paralela al eje c . Los cationes desplazados son Nb^{5+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , quedando fuera del plano de simetría definido por los 4 átomos de oxígeno del octaedro que se encuentran en un mismo plano ab .

En la fase paraeléctrica [Jamieson, Abrahams 1968, Jamieson 1968, Glass 1969]:

- Los cationes Sr^{2+} y Ba^{2+} , junto con los Nb^{5+} que ocupan el sitio B1 (que representan el 20% del total de los iones de Nb^{5+}), se colocan en el plano de simetría ab .
- El 80% de los cationes Nb^{5+} restantes, los que ocupan el sitio B2, se distribuyen a ambos lados del plano m de forma equiprobable.




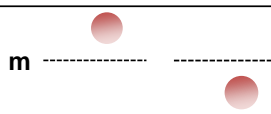




Sitio		Fase ferroeléctrica	Fase paraeléctrica
B1	Nb^{5+} (20%)		
B2	Nb^{5+} (80%)		
A1	Sr^{2+}		
A2	Sr^{2+} Ba^{2+}		

Tabla 2.3. Esquema de las posiciones catiónicas para los distintos sitios de red en las fases ferroeléctrica y paraeléctrica del SBN.

De esta manera, los dipolos eléctricos se compensan a nivel macroscópico, el cristal deja de ser polar, pero sigue siendo no centrosimétrico. Para ilustrar este desplazamiento, la Tabla 2.3 muestra la posición de los cationes en la estructura tanto en la fase ferroeléctrica como paraeléctrica.

2.3.3 Propiedades ferroeléctricas

El SBN a temperatura ambiente es ferroeléctrico para cualquier composición estequiométrica. Los valores de la polarización espontánea y el campo coercitivo para la composición congruente son $P_s = 28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $E_c = 0.2 \text{ kV}/\text{mm}$, respectivamente [Neurgaonkar 1988], y presenta una transición de fase a $T_c = 79^\circ\text{C}$.

Cuando el cristal pasa de la fase paraeléctrica a la fase ferroeléctrica aparecen dominios alternos aperiódicos de manera natural con una longitud de decenas de micrómetros y diámetros comprendidos entre 0.2 y $8 \mu\text{m}$. La polarización espontánea puede tener dos direcciones opuestas $\pm P_s$ orientadas a lo largo del eje c del cristal. Los dominios presentan forma de aguja con orientación paralela al eje ferroeléctrico. En la Figura 2.4 (a) se muestra una micrografía óptica de una superficie del cristal perpendicular al eje ferroeléctrico obtenida tras un ataque químico selectivo. Como puede observarse la sección transversal de los dominios ferroeléctricos tiene forma circular. La distribución de tamaños de los dominios ferroeléctricos se muestra en la Figura 2.4 (b). Como se observa, la distribución tiene un valor máximo esta en torno a los $2.5 \mu\text{m}$ pero pueden encontrarse desde dominios submicrométricos hasta dominios en torno a los $8\text{-}10 \mu\text{m}$ [Ramírez 2004].

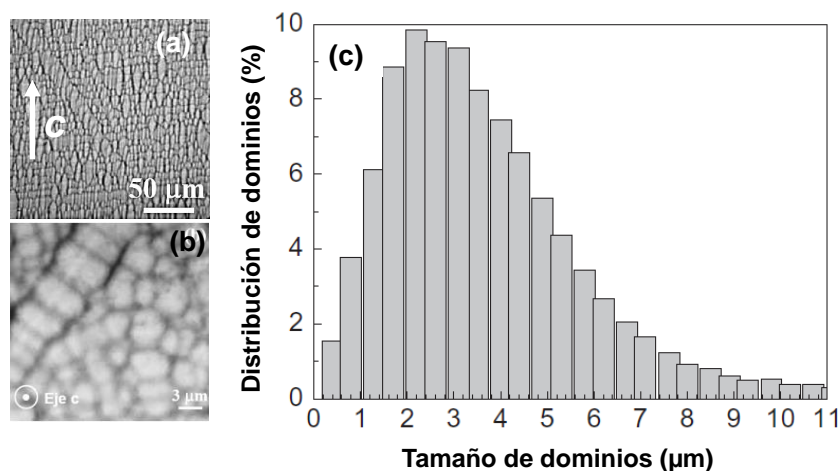


Figura 2.4 (a) Micrografía óptica de la superficie de un cristal de SBN perpendicular al eje ferroeléctrico. (b) Distribución del tamaño de los dominios ferroeléctricos en un cristal de SBN congruente [Ramírez 2004].

2.3.4 Propiedades ópticas

El SBN es un cristal uniáxico ópticamente negativo en la fase ferroeléctrica ($n^e < n^o$), mientras que en la fase paraeléctrica el cristal pasa a ser uniáxico ópticamente positivo ($n^e > n^o$). Esto es debido a que durante la transición de fase, el índice ordinario permanece prácticamente constante en todo el rango de temperaturas, mientras que el índice extraordinario muestra una mayor dependencia con la misma [Venturini 1968]. Este fenómeno es atribuido al desplazamiento de los cationes a lo largo del eje c durante la transición de fase, el cual afecta al índice extraordinario ya que este corresponde a polarizaciones paralelas al eje c , mientras que en la dirección perpendicular al eje c estos desplazamientos son prácticamente inapreciables. Igualmente, el índice extraordinario muestra una fuerte dependencia con la relación con la estequiometría en el SBN, mientras que el índice ordinario es prácticamente independiente [Venturini 1968, Woike 2001]. La región de transparencia se extiende entre 0.4 y 5 μm en el infrarrojo.

Para el caso concreto de la composición congruente del SBN, los índices de refracción han sido ajustados según Woike [Woike 2001], a una ecuación de Sellmeier del tipo:

$$n^2 = A + \frac{B}{\lambda^2 - C} - D\lambda^2 \quad (2.3)$$

válida en el rango espectral correspondiente a 0.4-2.3 μm . La longitud de onda λ viene dada en micrómetros y A, B, C, y D son parámetros dependientes del cristal. Los valores de estos parámetros están listados en la Tabla 2.4.

	Índice	A	B (μm^2)	C (μm^2)	D (μm^{-2})
SBN congruente	n_e	4.8592	0.1231	0.0567	0.0252
	n_o	4.9661	0.1342	0.0584	0.0275

Tabla 2.4. Parámetros de Sellmeier para los índices de refracción ordinario y extraordinario en cristales congruentes de SBN [Woike 2001].

En la Figura 2.5 se han representado los valores de los índices de refracción ordinario y extraordinario para el caso de la composición congruente del SBN. Puede apreciarse la pequeña birrefringencia del cristal de SBN ($n^e - n^o \approx -0.02$ a $\lambda=1.05 \mu\text{m}$).

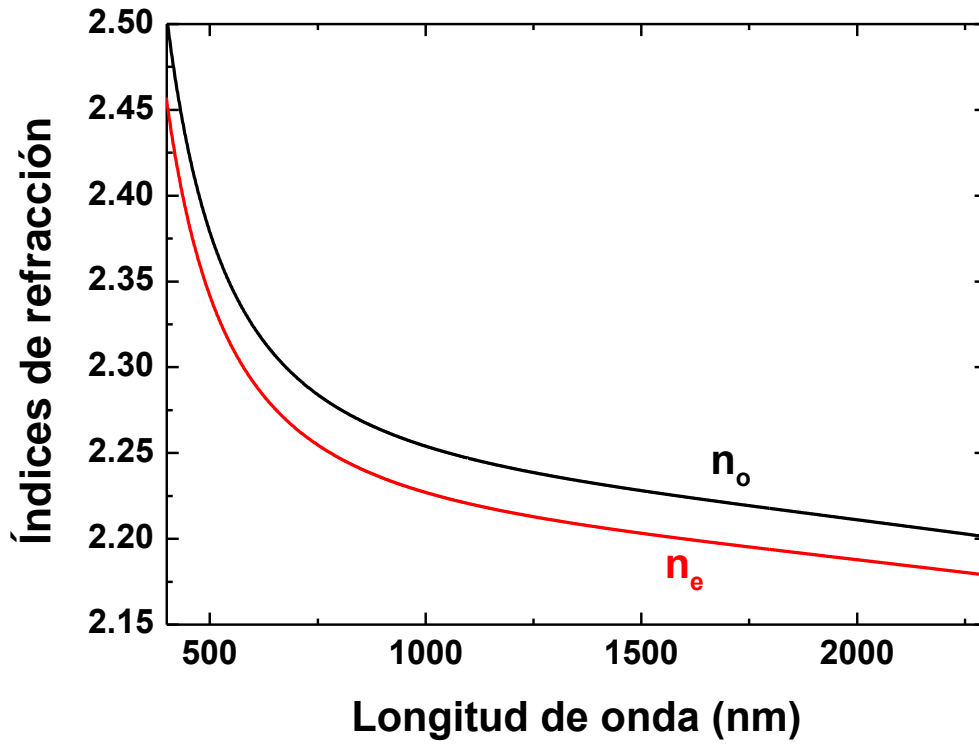


Figura 2.5. Relación de dispersión para n_o y n_e para la composición congruente de SBN.

2.3.5 Propiedades no lineales

Debido a la pequeña birrefringencia que presentan los cristales de SBN [Venturini 1968, Woike 2001], aun siendo un material con altos coeficientes no lineales es imposible llevar a cabo la generación de segundo armónico mediante ajuste de fase birrefringente. No obstante, mediante la técnica de cuasi-ajuste de fase en SBN se puede obtener generación de segundo armónico de forma eficiente. Es más, aprovechando la distribución aperiódica de dominios ferroeléctricos alternos que aparecen espontáneamente se ha demostrado la posibilidad de generar segundo armónico sintonizable en un amplio rango espectral a diversas longitudes de onda sin necesidad de ninguna estructuración externa [Horowitz 1993, Romero 2001]. Adicionalmente, se ha demostrado tanto la posibilidad de generar conversión de frecuencias en geometrías no colineales [Tunyagi 2003], así como la posibilidad de obtener acción laser y autodoblado de frecuencias en distintos rangos espectrales [Romero 2001, Ramirez 2006, Molina 2008].

De acuerdo a la simetría 4mm del SBN, el tensor de susceptibilidad eléctrica de segundo orden posee cinco coeficientes no lineales distintos de cero y tres coeficientes independientes entre sí. Puede escribirse de la siguiente manera:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

Los valores de los coeficientes no lineales varían con la estequiometría del material. No ha sido posible encontrar datos de los valores para la composición congruente en la literatura, aunque se estima que los valores para los coeficientes d_{31} y d_{33} presentarán valores intermedios con respecto a los de los cristales SBN50 y SBN75, mostrados en la Tabla 2.5. Asimismo, se ha reportado que para la composición congruente los valores de estos coeficientes deben ser de signo contrario [Trull 2007] y que el valor de la relación $\left| \frac{d_{31}}{d_{33}} \right|$ está entre 0.39 y 0.5 [Horowitz 1993, Jeggo 1970]. Sin embargo, no hay datos del valor de d_{24} .

	d_{31} (pm/V)	d_{33} (pm/V)
SBN50	4.9	12.85
SBN75	5	8

Tabla 2.5. Coeficientes no lineales d_{ij} para diferentes cristales de SBN [Landolt 1981].

2.3.6 Incorporación de iones ópticamente activos

Debido al carácter desordenado de la matriz de SBN así como el hecho de que numerosos sitios de red no estén totalmente ocupados, es posible incorporar impurezas en el cristal hasta concentraciones relativamente elevadas sin que la estructura del material se vea afectada.

Así pues, la incorporación de iones puede modificar, mejorar o ampliar las propiedades intrínsecas del SBN:

- Nd^{3+} e Yb^{3+} como iones ópticamente activos con objeto de utilizarlos como sondas ópticas u obtener acción láser [Romero 2001, Martín-Rodríguez 2008].

- Ce^{3+} y Cr^{3+} incrementan hasta dos órdenes de magnitud del efecto fotorrefractivo, permitiendo utilizar el SBN como material holográfico [Mengumi 1977, Neurgaonkar 1987, Volk 1997].

El sitio de red que ocupan los iones dopantes viene determinado fundamentalmente por su tamaño. De esta manera, el sitio C queda vacío ya que es demasiado pequeño. Los metales de transición ocupan los lugares B1 y B2 sustituyendo a los cationes de Nb^{5+} , esto es debido a que el radio iónico es comparable [Gao 2000, Li 2000]. Los iones de tierras raras pueden ocupar los sitios A1 y A2 u ocupar también los sitios B1 y B2, dependiendo del radio iónico. Por ejemplo, se ha demostrado que los iones de Nd^{3+} únicamente ocupan el sitio A2, mientras que los iones Yb^{3+} pueden ocupar los 4 sitios A1, A2, B1 y B2 [Romero 2000, Ramírez 2006].

Desde un punto de vista más fundamental, la incorporación de impurezas modifica las propiedades del SBN: La temperatura de transición ferroeléctrica T_c , y el campo coercitivo disminuyen, mientras que la permitividad dieléctrica, los coeficientes electro-ópticos, piezoeléctricos y piroeléctricos aumentan con la concentración de dopantes [Liu 1975, Volk 2000, Volk 2001, Granzow 2003].

2.4 Fluoruro de Magnesio y Bario (BaMgF_4)

2.4.1 Introducción

El fluoruro de magnesio y bario es sin duda el material menos estudiado de los tres. Sin embargo, presenta una serie de características que lo hacen particularmente atractivo: posee un rango de transparencia espectral excepcionalmente grande (abarcando desde el ultravioleta lejano hasta el infrarrojo) que va a permitir la observación de fenómenos ópticos que en otros materiales no son posibles. Por otro lado, su campo coercitivo es bajo, lo cual facilita la inversión de dominios ferroeléctricos. Presenta además un elevado umbral de daño óptico y permite la incorporación impurezas dopantes durante el crecimiento, dotando al cristal con potencial para albergar radiación láser [Rey 1998, Kodama 2001] o como detector de centelleo.

El BaMgF₄ se puede crecer en forma de monocristal mediante las técnicas Czochralski y Bridgman en atmósfera reactiva de CF₄. El eje de tiro es el eje cristalográfico *a*, ya que si la dirección de crecimiento es paralela al eje *c* aparecen tensiones que hacen que el cristal se rompa durante el enfriamiento. El primer cristal de BaMgF₄ se obtuvo en 1974 mediante ambas técnicas de crecimiento [Recker 1974]. Rolin y Clausier, en uno de los primeros trabajos relativos al crecimiento del BaMgF₄ obtuvieron que la temperatura de fusión es 920°C y la densidad teórica 4.539 g/cm³ [Rolin y Calusier]. Los cristales utilizados durante esta memoria fueron crecidos mediante el método Czochralski en el *National Institute for Material Science* (NIMS) de Japón.

2.4.2 Estructura cristalina

El BaMgF₄ a temperatura ambiente tiene simetría ortorrómbica, grupo espacial Cmc2₁ (*C*_{2v}¹²) y grupo puntual mm2. Las dimensiones de sus ejes cristalográficos *a*, *b* y *c* son 4.125, 14.509 y 5.81 Å, respectivamente [Gingl 1997]. La estructura cristalina del BaMgF₄ se encuentra esquemáticamente representada en la Figura 2.6 (a). Los iones de flúor se sitúan en cuatro sitios cristalográficos distintos (F1, F2, F3 y F4) formando octaedros distorsionados, en cuyo centro se sitúan los iones de magnesio. Estos octaedros están unidos por sus vértices en cadenas zigzagueantes paralelas al eje *c*. Los iones de bario ocupan dos sitios estructuralmente equivalentes y simétricos respecto al eje *b* que se encuentran en los espacios entre octaedros de flúor. En concreto, el Ba²⁺ se sitúa en el centro de un prima trigonal formado por 6 iones de flúor (marcado con líneas azules en la Figura 2.6 (b)), primeros vecinos. Además, cada ión de Ba²⁺ se encuentra rodeado de otros 5 iones de flúor contenidos en el mismo plano *c* (líneas doradas en la Figura 2.6(b)) [Quilichini 1975, Rolin 1967, Yamaga 2001]. Los iones de Ba²⁺ están equivalentemente desplazados hacia un lado y otro del eje *b*, por lo que se este desplazamiento se encuentra compensado. Asimismo, también están desplazados a lo largo del eje *c*. Este desplazamiento, junto con la rotación de los octaedros de flúor alrededor de los átomos de magnesio origina un momento dipolar por unidad de volumen permanente *P*_s en la dirección del eje *c*. Lo que da lugar al carácter ferroeléctrico del BaMgF₄ [Zeng 2006, Shimamura 2006].

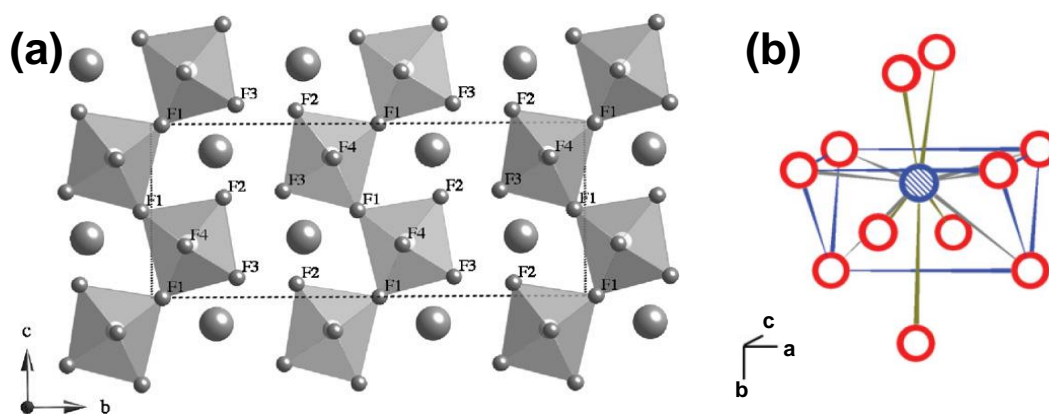


Figura 2.6 (a) Estructura cristalina del BaMgF₄. Los iones Ba²⁺ están representados por esferas grandes, los iones F⁻ por esferas pequeñas (F1, F2, F3 y F4), y los iones Mg²⁺ por esferas claras situadas en el centro de los octaedros de flúor. (b) Coordinación de los átomos de flúor (esferas rojas) alrededor de los átomos de Ba²⁺ (esfera azul).

2.4.3 Propiedades ferroeléctricas

El BaMgF₄ tiene una transición de fase de segundo orden ferro-paraeléctrica a la temperatura de Curie $T_c = 990^\circ\text{C}$, sin embargo la temperatura de fusión tiene un valor menor (920°C) [Shimamura 2005]. A temperatura ambiente la polarización espontánea toma un valor en torno a $6.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, mientras que el campo coercitivo varía entre 0.4 y 2.4 kV/mm dependiendo de la frecuencia del campo aplicado (0.05 – 100 Hz) [Shimamura 2006].

El BaMgF₄ tiene dos direcciones antiparalelas de polarización posibles, es decir, el ángulo de polarización entre los dominios es de 180° , siempre orientados a lo largo del eje c . En la Figura 2.7 se representa esquemáticamente las variaciones en las posiciones atómicas para ambas polarizaciones opuestas (línea continua cuando el vector polarización apunta hacia la izquierda, línea discontinua hacia la derecha). Los iones Mg²⁺ ocupan las posiciones A y B (representados por esferas negras), manteniéndose fijos en ambas polarizaciones. Los iones de Ba²⁺ se desplazan en la dirección del eje c a un lado u otro (dependiendo de la dirección de polarización) respecto al plano de simetría m . Por último, los iones de flúor se encuentran representados por los vértices de los cuadrados distorsionados. Los iones de flúor rotan alrededor del eje a , definido por el ión de magnesio en su interior, en una dirección u otra dependiendo de la dirección de polarización. [Fukui 1980].

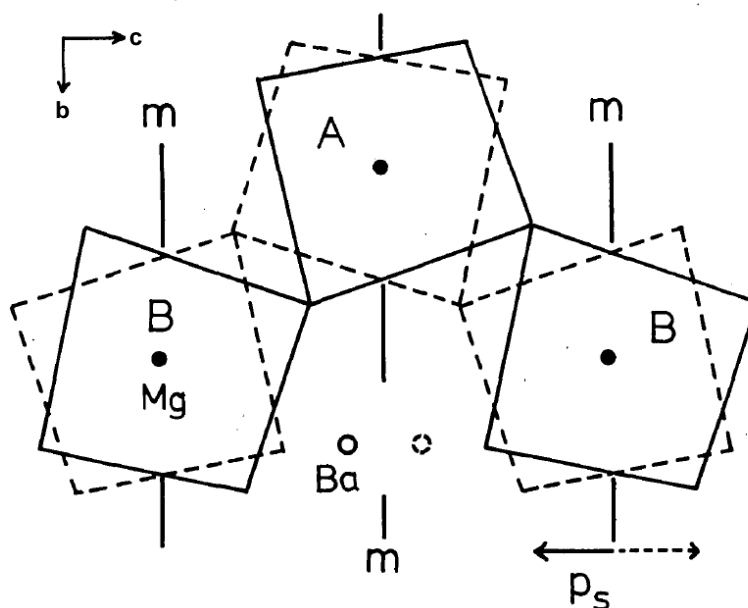


Figura 2.7. Proyección de la estructura cristalina del BaMgF_4 en el plano bc para ambas polarizaciones. Los cuadrados distorsionados representan los octaedros de flúor, los círculos negros los iones de Mg^{2+} y los círculos blancos iones de Ba^{2+} . En línea continua se representa un dominio con polarización hacia la izquierda y en línea discontinua hacia la derecha, ambas a lo largo del eje c .

En el próximo capítulo veremos que es posible controlar la inversión de dominios ferroeléctricos en BaMgF_4 . Uno de los objetivos que se planteó al comienzo de esta tesis fue la obtención de patrones bidimensionales ordenados de dominios ferroeléctricos en BaMgF_4 mediante la técnica de escritura directa por haz de electrones, los detalles serán descritos en el siguiente capítulo.

2.4.4 Propiedades ópticas

Como ya se mencionó anteriormente, una de las principales virtudes de los cristales de BaMgF_4 es el amplio rango de transparencia, que se extiende desde 125 nm hasta 13 μm [Villora 2009]. En la Figura 2.8 se muestra el espectro de transmisión del BaMgF_4 y del LiNbO_3 . En la región de ultravioleta lejano el cristal presenta una gran transmitancia, del orden del 80%, mientras que entre 300nm y 8 μm aumenta al 90% aproximadamente. Como puede observarse el rango de transparencia del BaMgF_4 es mucho más amplio que en el caso del LiNbO_3 y que otros materiales ferroeléctricos, lo que abre una gran ventana para la observación de procesos no lineales en el ultravioleta e infrarrojo donde otros materiales son opacos.

El BaMgF₄ es un cristal biáxico, el índice de refracción toma valores distintos para las tres direcciones de los ejes cristalográficos principales $n_a \neq n_b \neq n_c$. Para cualquier longitud de onda se cumple la desigualdad $n_b < n_c < n_a$, por tanto la equivalencia entre ejes cristalográficos y ópticos es $b, c, a \equiv x, y, z$.

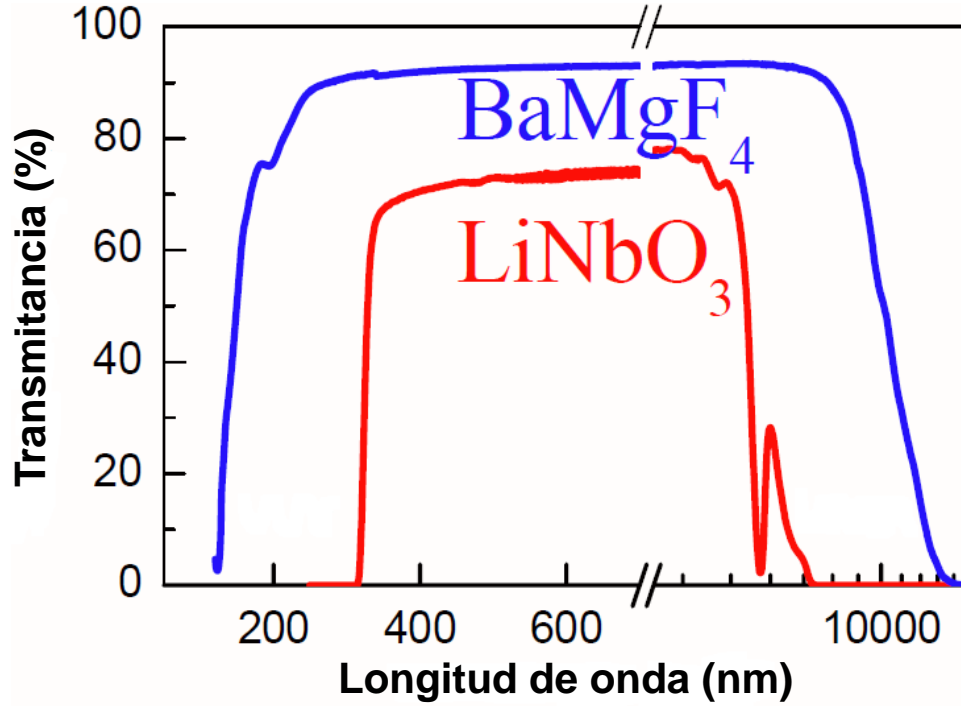


Figura 2.8. Espectro de transmitancia del BaMgF₄ y LiNbO₃ [Villora 2009].

Los índices de refracción han sido ajustados según Villora [Villora 2009], a una ecuación de Sellmeier del tipo:

$$n^2 = A + \frac{B}{\lambda^2 - C} + \frac{D\lambda^2}{\lambda^2 - E} + F\lambda^2 \quad (2.5)$$

La longitud de onda λ viene dada en micrómetros y A, B, C, D, E y F son parámetros dependientes del cristal. Los valores de estos parámetros están listados en la Tabla 2.6 para los tres ejes a , b y c .

	A	B	C	D	E	F
n_a	2.1479	0.00726962	0.00965209	8.10153	1394.25	0.00321462
n_b	2.07977	0.00650243	0.0100106	8.18289	1451.04	0.00321466
n_c	2.1285	0.00704687	0.00999784	8.56752	1413.17	0.00331969

Tabla 2.6. Parámetros de Sellmeier para los distintos índices de refracción del cristal de BaMgF₄ [Villora 2009].

La relación de dispersión para los ejes a , b y c se ha representado en la Figura 2.9 conforme a los valores obtenidos de la ecuación 2.6.

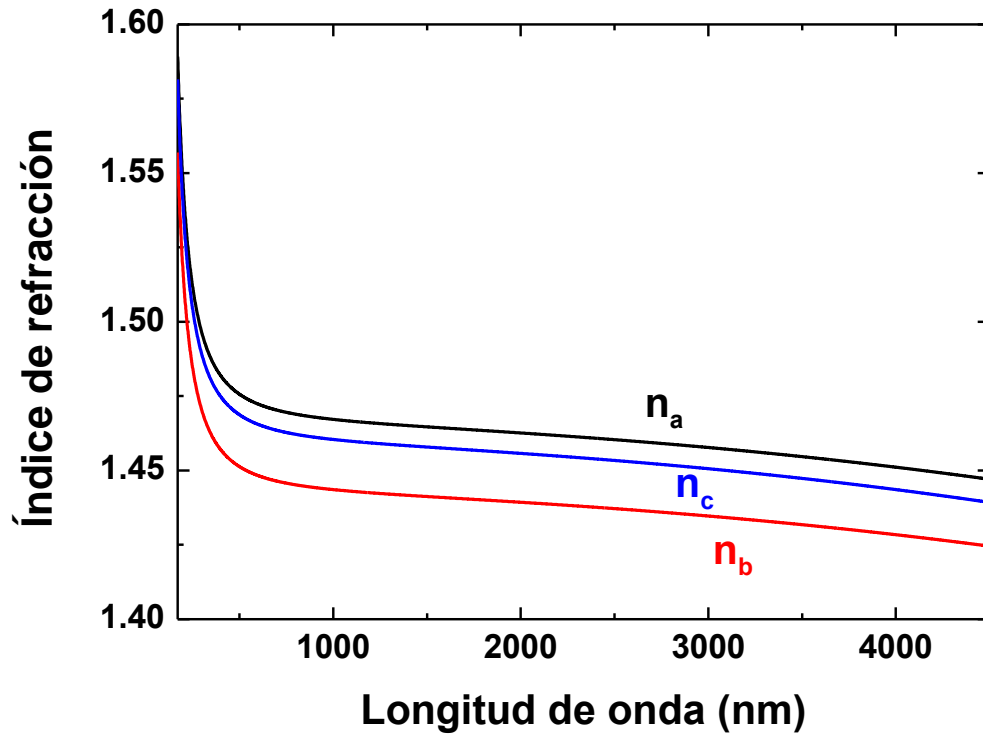


Figura 2.9. Relación de dispersión para n_a , n_b y n_c para un cristal de BaMgF₄.

2.4.5 Propiedades no lineales

Debido al carácter biáxico del material y a la posibilidad de fabricar dominios ferroeléctricos ordenados es posible obtener procesos no lineales de conversión de frecuencias tanto mediante ajuste birrefringente como por cuasi-ajuste de fases [Villora 2009]. En particular, es posible obtener generación de segundo armónico mediante ajuste birrefringente tipo I y tipo II en un rango espectral que abarca desde 553 nm hasta 5634 nm (para la longitud de onda del haz de bombeo) [Villora 2009]. Para acceder a longitudes de onda fuera de límite impuesto por el ajuste de fases birrefringente es necesario generar conversión de frecuencias mediante cuasi-ajuste de fases.

Dado que la simetría del material pertenece al grupo $mm2$, el tensor de susceptibilidad eléctrica de segundo orden posee cinco coeficientes distintos de cero e independientes entre sí. Así, $\chi_{ijk}^{(2)}$ viene definido como:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

Los valores de los coeficientes no lineales están detallados en la Tabla 2.7.

d_{15}	d_{24}	d_{31}	d_{32}	d_{33}
0.021	0.021	0.021	0.039	0.015

Tabla 2.7. Coeficientes no lineales d_{ij} para el BaMgF₄, todos los valores están dados en pm/V [Bergman 1975].

Para el caso particular del BaMgF₄, los coeficientes no lineales de tercer orden pueden tener un papel significativo en la conversión de frecuencias. De hecho, su valor en la región ultravioleta es bastante elevado si lo comparamos con otros materiales no lineales [Chen 2011], de forma que, como veremos en el capítulo 9, es posible observar procesos no lineales asociados a $\chi_{ijkl}^{(3)}$. Dicho tensor, de acuerdo con la simetría mm2, posee 9 coeficientes independientes y distintos de cero, y toma la forma:

$$\chi_{ijkl}^{(3)} = \begin{pmatrix} \chi_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{16} & 0 & \chi_{18} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{22} & 0 & \chi_{24} & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{29} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{33} & 0 & \chi_{35} & 0 & \chi_{37} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

En la Tabla 2.8 se detallan los valores de los coeficientes χ_{11} , χ_{22} y χ_{33} .

χ_{11}	χ_{22}	χ_{33}
1.58 ± 0.24	3.46 ± 0.52	12.4 ± 1.9

Tabla 2.8. Coeficientes no lineales de tercer orden para el BaMgF₄. Todos los valores están dados en 10⁻¹³ esu [Chen 2011]

2.4.6 Incorporación de iones ópticamente activos

La incorporación de iones ópticamente activos en BaMgF₄ genera un gran interés debido a su gran transparencia y a la posibilidad de acceder a procesos con emisión o absorción en el ultravioleta y en el infrarrojo. En este sentido se han utilizado diferentes iones como dopantes para el BaMgF₄.

En particular, se han estudiado cristales de BaMgF_4 dopados con Ce^{3+} como detectores de centelleo. Las impurezas de Ce^{3+} generan centros de color con bandas de absorción en el ultravioleta y ultravioleta lejano (170-270 nm), lo que posibilitaría la detección en estas regiones espectrales. Además, también ha sido estudiado la resistencia del material a una intensa radiación en estas regiones [Voronova 2005, Hayashi 2006, Yamaga 2000]

Las propiedades luminiscentes de otros iones ópticamente activos también han sido investigadas. Impurezas de Eu^{2+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} e Yb^{3+} han sido incorporadas con éxito y sus propiedades luminiscentes determinadas. En particular, se han utilizado técnicas de espectroscopia de resolución de sitio en cristales de BaMgF_4 dopado con Eu^{2+} , Nd^{3+} e Yb^{3+} con el propósito de determinar el sitio de red ocupado por dichas impurezas [Villora 2010, García-Santizo 2011]. Además, se ha estudiado el efecto del Na^+ como compensador de carga [Hayashi 2006, Villora 2010, García-Santizo 2011].

Los resultados obtenidos muestran que todas las impurezas incorporadas sustituyen a los iones de Ba^{2+} , ocupando distintos sitios de red. En particular, el Eu^{2+} y Nd^{3+} ocupan dos sitios de red distintos, mientras que el Yb^{3+} puede ocupar hasta cuatro sitios de red [Yamaga 2000, Banks 1987, Villora 2010, García-Santizo 2011]. En el caso de matrices co-dopadas con Na^+ , el número de centros no equivalentes se reduce con la incorporación del Na^+ . Por tanto, el Nd^{3+} pasa a solo poder ocupar un sitio de red y el Yb^{3+} dos sitios en lugar de cuatro [Muñoz-Santiuste 2012, García-Santizo 2011]. Por su parte, también se ha estudiado que el Ce^{3+} puede ocupar tres sitios distintos en la matriz $\text{Ce}^{3+}:\text{Na}^+:\text{BaMgF}_4$.

El estudio de la incorporación de iones de tierras raras en la matriz de BaMgF_4 se encuentra en una fase inicial. La posibilidad de excitar iones ópticamente activos en el ultravioleta y de conjugar acción láser con la estructuración de dominios ferroeléctricos muestra un interesante futuro para este material. Para ello, se requiere tanto de la incorporación de iones dopantes en mayores concentraciones como de la estructuración ordenada de patrones de dominios ferroeléctricos.

En este sentido, uno de los objetivos planteados durante esta tesis fue obtener estructuras bidimensionales de dominios ferroeléctricos en cristales de BaMgF_4 dopados con iones láser. Los detalles sobre este proceso se encuentran en el capítulo 9.

2.5 Propiedades generales: Comparación

En este capítulo se ha querido destacar las principales propiedades que, en el marco de este trabajo, se consideran relevantes para la estructuración ferroeléctrica y la caracterización no lineal de múltiples procesos simultáneos de conversión de frecuencias. A pesar de tener propiedades similares, los valores de estas son muy distintos en algunos casos. Por ello, con el objeto de tener una clara comparación entre los tres materiales, en la Tabla 2.9 se detallan, a modo de resumen, algunas de sus propiedades.

	Grupo puntual (RT)	Rango de transparencia (μm)	Birrefringencia	d_{ij}^* (pm/V)	E_c (kV/mm)	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
LiNbO₃	3m	0.35 - 5.2	Uniaxial negativo ($n^e - n^o \approx -0.09$)	34.4	22	70
SBN	4mm	0.4 - 5	Uniaxial negativo ($n^e - n^o \approx -0.02$)	~ 10	0.2	28
BaMgF₄	mm2	0.125 - 13	Biáxico	0.039	0.4	6.6

Tabla 2.9. Propiedades principales de los tres cristales ferroeléctricos.

* El coeficiente d_{ij} escogido es el de mayor valor para cada material.

Como puede observarse, existen importantes diferencias tanto en las propiedades ópticas como en las propiedades ferroeléctricas. Por tanto, y como veremos en los siguientes capítulos, las investigaciones llevadas a cabo en cada uno de los materiales explorarán distintas áreas y aplicaciones. Las propiedades intrínsecas como las adquiridas mediante la funcionalización a través de las estructuras de dominios ferroeléctricos serán empleadas con distintos fines, aprovechando lo mejor de cada material.

CAPÍTULO 3

MICRO-ESTRUCTURACIÓN DE DOMINIOS FERROELÉCTRICOS

En este capítulo se enumeran las diferentes técnicas utilizadas para lograr la inversión de la polarización espontánea de manera controlada, y de esta forma generar patrones ordenados de dominios ferroeléctricos alternos. Asimismo, se realiza una revisión sobre el estado del arte en la estructuración de dominios ferroeléctricos mediante las diferentes técnicas para cada uno de los materiales estudiados durante esta memoria

3.1 Introducción

Los materiales ferroeléctricos se caracterizan por poseer de manera natural una polarización espontánea en ausencia de campo externo que puede ser reorientada mediante la aplicación de un campo eléctrico externo. El origen de la polarización espontánea está relacionado directamente con un cierto ordenamiento de la red atómica en la cual uno o varios iones se encuentran desplazados dentro de la red cristalina. De esta forma se genera un momento dipolar neto permanente por unidad de volumen en cada celda unidad, que de manera cooperativa da lugar a la aparición de una polarización espontánea [Xu 1991]: $P_s = \int \mu dv / volumen$, donde μ es el momento dipolar eléctrico por unidad de volumen.

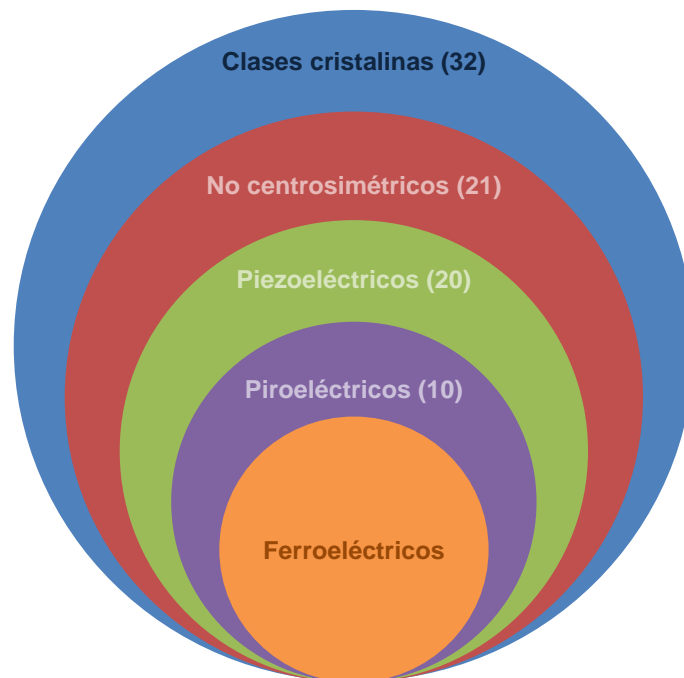


Figura 3.1. Esquema de los grupos en los que se engloban los materiales ferroeléctricos dentro de las 32 clases cristalinas existentes.

De las 32 clases cristalinas existentes, los materiales ferroeléctricos forman un grupo dentro de los materiales piroeléctricos. Estos se caracterizan por poseer polarización espontánea permanente, cuyo valor varía con la temperatura. Sin embargo, a diferencia de los materiales ferroeléctricos, esta no puede reorientada mediante la aplicación de campos externos. Los materiales piroeléctricos pertenecen a su vez a un grupo mayor, el de los materiales piezoeléctricos, los cuales se caracterizan por generar un campo eléctrico cuando son sometidos a tensiones, o viceversa, se expanden o contraen al aplicar un campo eléctrico sobre ellos. Por último, los materiales

piezoeléctricos, se encuentran dentro del grupo de los materiales no centrosimétricos. Por tanto, los materiales ferroeléctricos son piroeléctricos, piezoeléctricos y no centrosimétricos. Sin embargo, esta afirmación no puede aplicarse a la inversa, ya que no todos los materiales no centrosimétricos, piezoeléctricos o piroeléctricos son ferroeléctricos. En la Figura 3.1 se representa esquemáticamente el grupo de dentro de los distintos grupos al que pertenecen los materiales ferroeléctricos. El número entre paréntesis representa el número de clases cristalinas que contiene cada grupo.

El fenómeno de la piroelectricidad se conoce desde hace más de 2000 años, ya que se observaba que ciertos materiales atraían partículas [Caley 1956], sin embargo el origen de dicho efecto era desconocido. Investigando este fenómeno durante el siglo XIX J. Curie y P. Curie descubrieron el efecto piezoeléctrico [Curie 1890]. E. Shrodinger introdujo por primera vez el término “ferroelectricidad” en 1912, pero hubo que esperar hasta 1920, cuando J. Valasek demostró que la dirección de la polarización espontánea en la sal de Rochelle ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) podía invertirse mediante la aplicación de un campo eléctrico externo [Valasek 1921]. La ferroeléctricidad parecía una propiedad que poseían muy pocos materiales hasta que en la década de 1940 diferentes materiales ferroeléctricos como BaTiO_3 , KNbO_3 , LiNbO_3 , LiTaO_3 y PbTiO_3 fueron descubiertos e investigados [Wainer 1942, Matthias 1949, Matthias, Remeika 1949, Shirane 1950]. Desde entonces el interés en los materiales ferroeléctricos se incrementó sustancialmente debido, entre otros factores, a la alta permitividad dieléctrica que poseen, posibilitando la fabricación de condensadores con capacitancia variable cuyo tamaño era considerablemente menor de los existentes hasta entonces. En la actualidad, se han reportado más de mil materiales ferroeléctricos, incluyendo óxidos, fluoruros, materiales orgánicos, etc. Entre sus aplicaciones destacan: memorias ferroeléctricas, actuadores piezoeléctricos, dispositivos de ondas acústicas superficiales, focalizadores y deflectores de radiación electromagnética, así como dispositivos electro-ópticos y sistemas no lineales [Auciello 1998, Uchino 2000, Dawber 2005, Scott 2007].

Por encima de cierta temperatura, conocida como temperatura de Curie T_c , los materiales ferroeléctricos experimentan una transición de fase ferro-paraeléctrica que va acompañada de un cambio en la simetría cristalina del material, de forma que la polarización espontánea desaparece. Esta fase no polar es conocida como fase paraeléctrica. Las transiciones de fase pueden ser descritas según la teoría de Landau y dependiendo del material ferroeléctrico en concreto puede ser de primer o de segundo

orden. Las transiciones de fase de primer orden presentan discontinuidades de los potenciales termodinámicos tanto en las primeras como en las segundas derivadas. Las primeras derivadas se corresponden con magnitudes tales como la polarización, la entropía, etc. Por su parte en las transiciones de fase de segundo orden, únicamente la segunda derivada de un potencial termodinámico (susceptibilidad dieléctrica, calor específico, coeficiente de expansión térmica o módulo elástico) presenta una discontinuidad.

La estructura ferroeléctrica del material normalmente es similar a la estructura paraeléctrica con pequeñas distorsiones, por ello la simetría en la fase ferroeléctrica es siempre menor que en la fase paraeléctrica.

3.1.1 Dominios ferroeléctricos y paredes de dominio

En ausencia de fuerzas externas, la dirección de la polarización espontánea dentro de un cristal ferroeléctrico puede orientarse de manera equiprobable en las distintas direcciones cristalográficas que la simetría del material permita. En general, los materiales ferroeléctricos tienen distintas regiones en las cuales la polarización espontánea se orienta en una dirección dada. Cada una de estas regiones se denomina dominio ferroeléctrico, mientras que las fronteras entre dos dominios alternos se denominan paredes de dominio. En estas regiones la estructura cristalina está fuertemente alterada debido a la distinta ordenación atómica entre las dos polarizaciones. Cálculos de primeros principios han predicho que las paredes de dominio en un ferroeléctrico ideal tienen un espesor de pocas celdas unidad (entre una y dos celdas unidad), en el que la polarización espontánea cambia abruptamente de sentido al atravesar la pared [Poykko 1999, Padilla 1996, Meyer 2002]. Sin embargo estudios experimentales llevados a cabo por Gopalan [Gopalan 2007] han mostrado que algunas propiedades elásticas, ópticas y eléctricas pueden presentar variaciones que se extienden hasta varios micrómetros en la vecindad de las paredes de dominio.

La formación de dominios ferroeléctricos se puede entender desde un punto de vista clásico al considerar una lámina monodominio con la polarización espontánea perpendicular a las caras de la lámina. La cara hacia donde apunta la polarización espontánea se cargará con una densidad de carga $\sigma = +P_s$, mientras que la densidad de carga en la cara opuesta será $\sigma = -P_s$. La presencia de estas densidades de carga superficiales está relacionada con un campo eléctrico $E_d = -PE_0$, denominado campo de

despolarización. Su dirección es opuesta a la de la polarización espontánea del material, de forma que tiende a desestabilizar el dominio ferroeléctrico. Por tanto, se hace necesario algún mecanismo que neutralice las cargas superficiales y contrarreste el efecto de E_d . La alternativa natural del cristal para neutralizar el campo E_d es pasar a un estado multidominio en el que los campos de polarización se anulan en promedio. Por otra parte, la formación de paredes de dominio requiere una energía W_s . De esta manera, el balance entre la disminución de la energía de despolarización W_d (asociada al campo E_d) al formar un multidominio y el incremento de la energía de las paredes W_s , determina la estructura final de dominios ferroeléctricos presentes en el cristal.

En general, todos los ferroeléctricos pueden presentar dominios antiparalelos (ángulo de 180° entre vectores polarización). De hecho, en el caso particular de cristales trigonales uniáxicos únicamente existen este tipo de dominios a 180° ; sin embargo, en cristales con simetría tetragonal pueden coexistir además fronteras entre dominios a 90° ; los cristales con simetría ortorrómbica pueden presentar fronteras entre dominios a 60° , 90° , 120° y 180° ; y en el caso de cristales con simetría monoclinica y triclinica las fronteras de dominio presentan esquemas aún más complejos [Janovec 1972]. En el caso de los cristales estudiados en esta memoria únicamente existen dominios antiparalelos.

3.1.2 Inversión de la polarización espontánea

Cuando se estudia el efecto que tiene un campo eléctrico en la polarización espontánea de un material ferroeléctrico se encuentra un ciclo de histéresis entre ambas magnitudes. La Figura 3.2 muestra, a modo de ejemplo, un ciclo de histéresis típico para un material ferroeléctrico. Como se observa, en ausencia de campo eléctrico la polarización espontánea puede tomar dos valores, $\pm P_s$, que se corresponden con los dos estados estables con polarizaciones opuestas en dicho punto. El campo coercitivo, E_c , se define como el campo eléctrico que es necesario aplicar para que la polarización se haya revertido hasta la mitad, es decir, la polarización total de la región a invertir posee valor nulo. Por tanto, si se quiere invertir la polarización espontánea en una región dada, es necesario superar este varlor. El valor del campo coercitivo depende del material, además, varía con la temperatura y es sensible a la presencia de defectos y/o impurezas. Así por ejemplo, para muestras congruentes de LiNbO_3 , las cuales tienen una alta concentración de defectos intrínsecos, el campo coercitivo está en torno a los 22

kV/mm. Por su parte, para la composición estequiométrica de LiNbO_3 el valor del campo coercitivo se reduce hasta 4 kV/mm [Gopalan 1998].

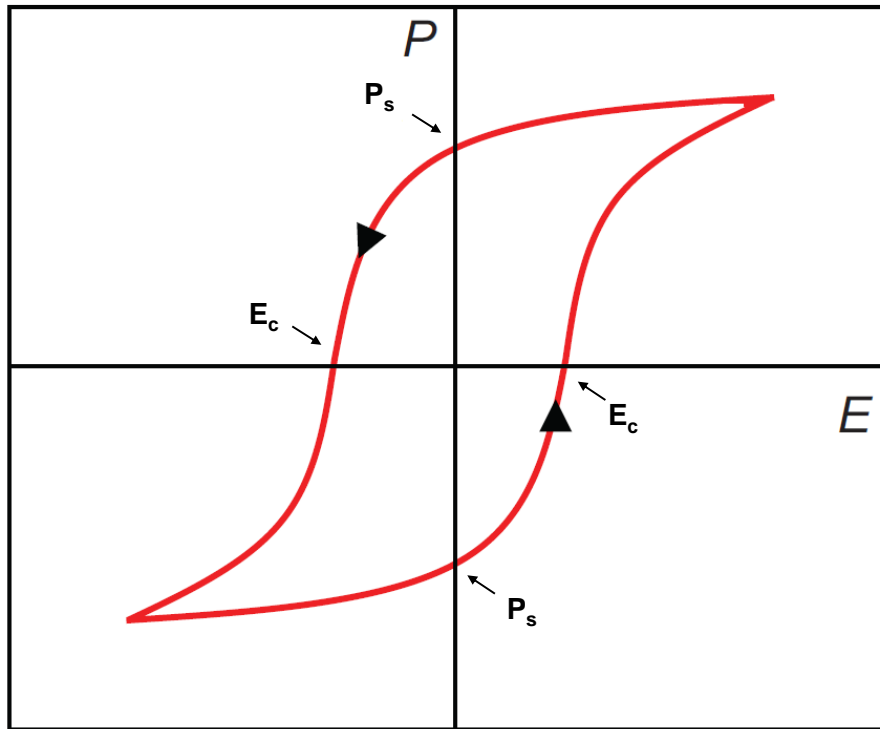


Figura 3.2. Ciclo de histéresis típico para un material ferroeléctrico en el que se representa la polarización del material frente al campo eléctrico aplicado. P_s y E_c se refieren a la polarización espontánea y el campo coercitivo, respectivamente.

3.2 Estructuración de dominios ferroeléctricos

La fabricación de estructuras ordenadas de dominios ferroeléctricos alternos adquirió un fuerte interés a principios de la década de 1990 debido a la posibilidad de utilizar variaciones periódicas en la susceptibilidad no lineal de segundo orden $\chi^{(2)}$ del medio con el propósito de conseguir conversión de frecuencias mediante cuasi-ajuste de fases. Los periodos necesarios para obtener este tipo de procesos se encuentran en el orden de los pocos micrómetros, dependiendo del material. Los primeros esfuerzos se centraron en cristales de LiNbO_3 y LiTaO_3 debido a sus altos coeficientes electro-ópticos y no lineales, entre otros [Houe 1995].

Si bien es posible obtener estructuras ordenadas de dominios ferroeléctricos durante el crecimiento del material, en general la inversión de dominios ferroeléctricos suele llevarse a cabo mediante la aplicación de un campo eléctrico externo después del

crecimiento. Actualmente, las tres técnicas más comunes de estructuración de dominios son: polarización mediante patrones de electrodos, microscopio de fuerzas piezoeléctricas (PFM) y escritura directa con haz de electrones (DEBW). Estas tres técnicas se basan en la aplicación de un campo eléctrico externo mediante distintos mecanismos, tal y como se detalla a continuación.

3.2.1 Crecimiento Czochralski off-centered

Durante la fase de crecimiento, pequeñas variaciones en la temperatura, concentración de solutos o impurezas, atmósfera reactiva, etc. pueden causar variaciones en la dirección de la polarización espontánea. Esto contribuye a que en general un cristal ferroeléctrico presente de manera natural una distribución de polidominios después del crecimiento. Sin embargo, la variación controlada de estos parámetros se puede fabricar estructuras periódicas de dominios ferroeléctricos. Así, se ha demostrado que desplazando el eje de giro durante el crecimiento se crea un pequeño gradiente de temperatura que permite crecer cristales con dominios ferroeléctricos alternos cuya periodicidad depende de la frecuencia de rotación [Ming 1982]. La Figura 3.3 muestra la superficie de un cristal de LiNbO_3 donde se pueden ver estrías de crecimiento que indican la aparición de dominios a dos frecuencias de rotación distintas, 4 y 13 rpm. Se observa como el periodo con el que aparecen las estriaciones cambia bruscamente, y por tanto, el periodo que forman los dominios ferroeléctricos.

Otras técnicas distintas para influir en la creación de dominios ferroeléctricos durante la fase de crecimiento incluyen la aplicación de campos eléctricos externos [Feisst 1985], o el calentamiento periódico mediante la focalización de un láser [Magel 1990, Jundt 1991].

La principal ventaja de esta técnica con respecto a la aplicación de campos eléctricos externos es que permite obtener estructuras de dominios en sistemas ópticamente activos, por ejemplo cristales dopados con Nd^{3+} , Yb^{3+} , etc. Sin embargo, solamente es posible obtener patrones de dominios unidimensionales. Además, los periodos obtenidos mediante esta técnica son en general del orden de varias decenas de micrómetros.

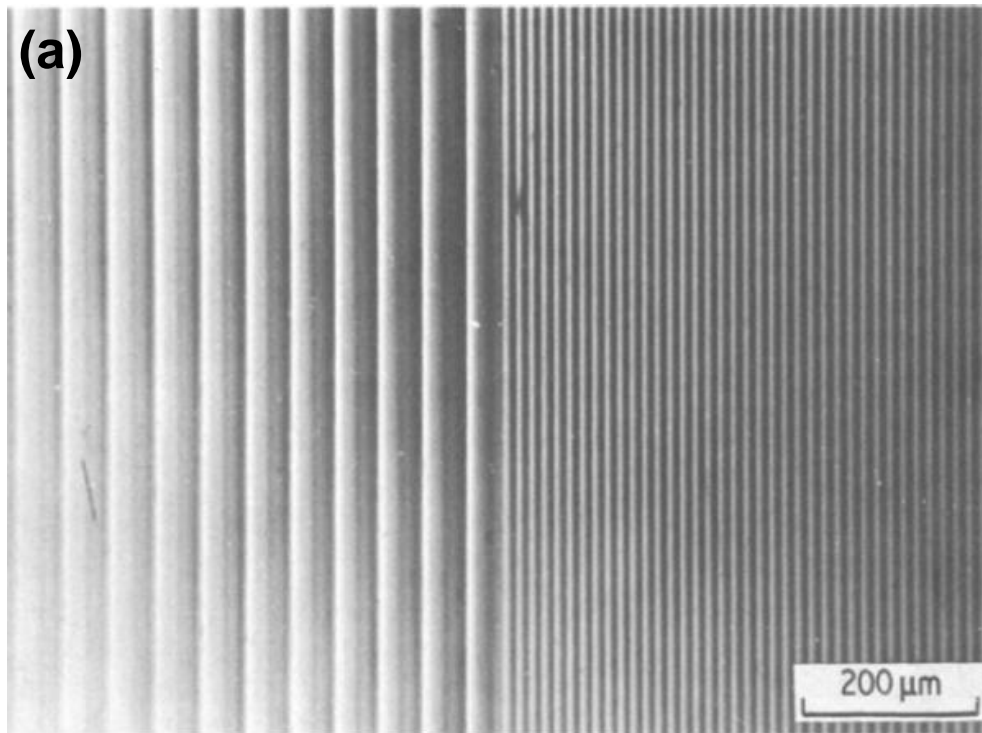


Figura 3.3. Estrías de crecimiento en la superficie de un cristal de LiNbO_3 debido a la aparición de dominios para dos frecuencias de rotación, 4 y 13 rpm. El tamaño de las estrías es similar al tamaño de los dominios [Ming 1982].

3.2.2 Campo eléctrico externo aplicado mediante un patrón de electrodos

La aplicación de campo eléctrico a través de electrodos es sin duda alguna la técnica más extendida en la actualidad para fabricar estructuras de dominios ferroeléctricos alternos en materiales en volumen. Esta técnica, consiste en la aplicación directa de un campo eléctrico en la dirección opuesta a la polarización espontánea del material, el cual es generado mediante unos electrodos depositados sobre la superficie del material y conectados a una fuente de tensión. Existen dos alternativas para depositar los electrodos:

Los electrodos se pueden fabricar previamente y depositar sobre la superficie del material ferroeléctrico. De esta manera se han fabricado estructuras unidimensionales en materiales no lineales como el LiTaO_3 , LiNbO_3 , KTiOPO_4 , y otros ferroeléctricos, obteniendo periodos en el orden de unos pocos micrómetros [Matsumoto 1991, Webjorn 1994, Yamada 1993, Burns 1994, Chen 1994, Rosenman 1998, Karlsson 1996, Meyn 1999].

La otra posibilidad consiste en utilizar una máscara con un patrón predeterminado que se deposita sobre el material, y después colocar unos electrodos metálicos. Habitualmente, para la fabricación de la máscara, se utiliza una resina que sea sensible a la luz ultravioleta o a la carga eléctrica y se irradia con luz ultravioleta o electrones, respectivamente. De esta forma, tras un tratamiento de revelado, se elimina la resina en las zonas irradiadas (o no irradiadas, dependiendo de si la resina es positiva o negativa) del material obteniéndose un patrón unidimensional o bidimensional. Para la colocación de los electrodos metálicos, o bien se evapora un metal conductor, o bien se inyecta un líquido conductor sobre la máscara.

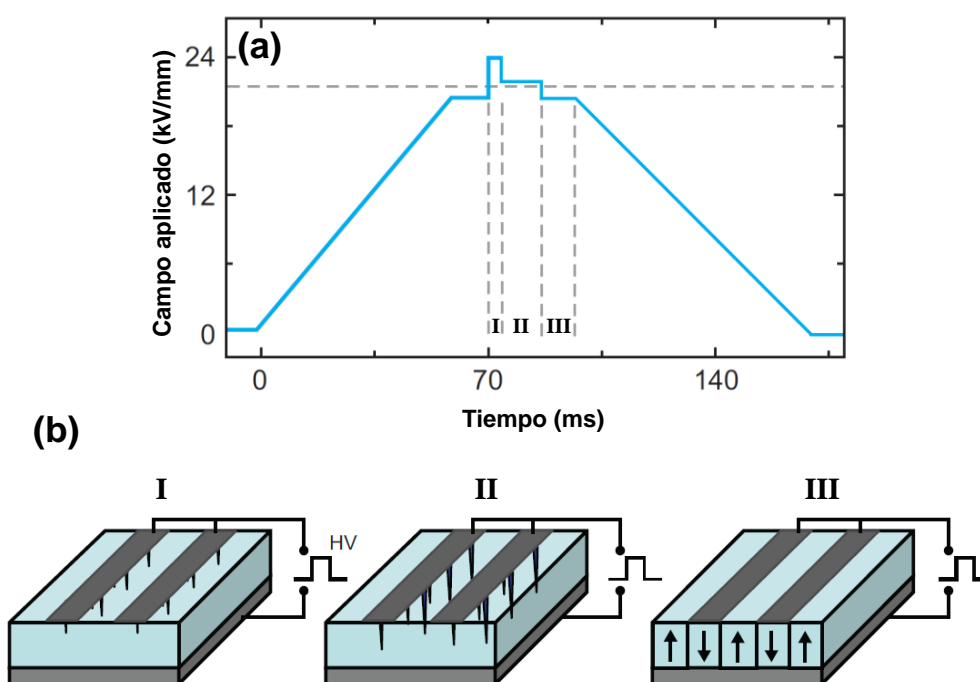


Figura 3.4 (a) Perfil del voltaje aplicado durante la inversión de dominios mediante la aplicación de campo eléctrico a través de electrodos planos. (b) Esquema del montaje necesario y representación de las distintas etapas.

Los campos eléctricos utilizados deben de superar el campo coercitivo del material en todo su espesor, por lo que en general son bastante intensos. Con el fin de evitar la ruptura dieléctrica del material, y por tanto causar daños permanentes en la estructura del cristal, el perfil del voltaje aplicado al material generalmente consta de varios tramos. En una primera etapa la tensión se incrementa hasta que el campo eléctrico alcanza unos valores ligeramente inferiores al E_c , manteniéndose en ese valor durante unos instantes. Posteriormente se aplica un pico de tensión de unos pocos milisegundos, de forma que el campo eléctrico resultante sea mayor que el E_c del material. Esta etapa produce la nucleación del dominio. En una tercera etapa, la tensión

aplicada se mantiene en valores tales que el campo eléctrico generado sea ligeramente superior al E_c del material, con el objetivo de que la inversión de polarización se produzca primero en todo el espesor de la muestra y posteriormente en todo el área del electrodo. Finalmente, en una etapa posterior y antes de volver al estado inicial de $V=0$, el campo eléctrico se mantiene ligeramente por debajo del E_c con el fin de estabilizar los dominios ferroeléctricos, e impedir que estos se vuelvan a orientar en la dirección inicial en un proceso conocido como “backswitching”. La Figura 3.4 muestra una representación del proceso donde se han marcado las distintas etapas. Un análisis más detallado de la dinámica de polarización mediante campo eléctrico se puede encontrar en [Shur 1999, Shur 1998, Yazdani 2003]. Este método puede realizarse a temperaturas superiores a la temperatura ambiente, con la consecuente reducción del valor de campo eléctrico necesario para producir la inversión.

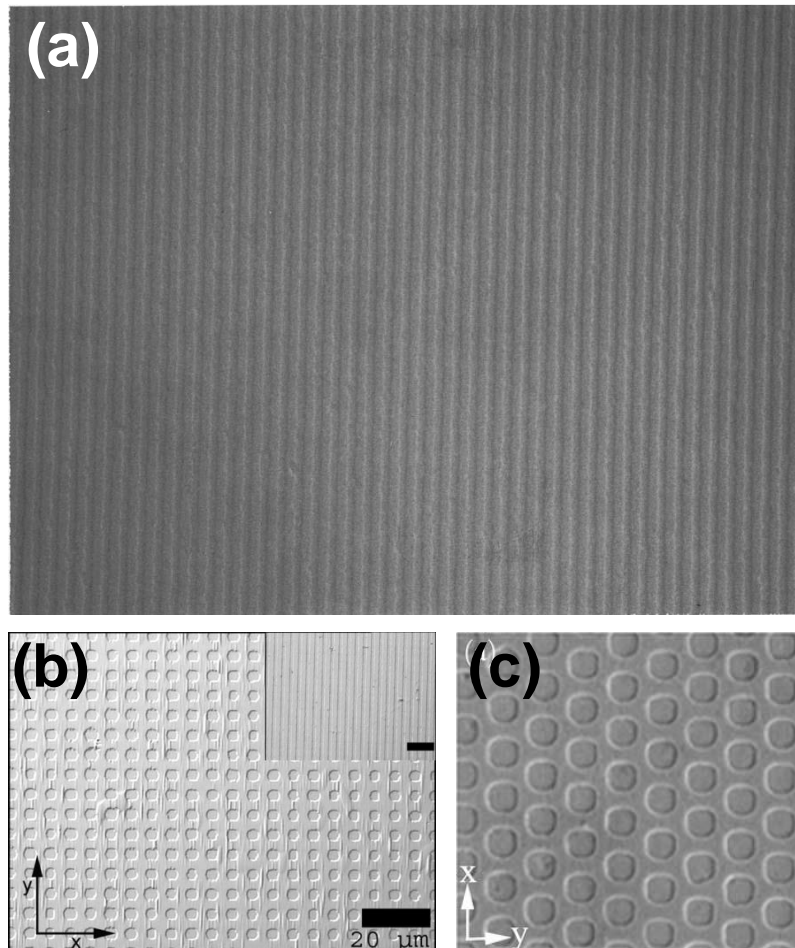


Figura 3.5. Micrografías ópticas de patrones de dominios fabricados mediante la aplicación de un campo eléctrico a través de electrodos en (a, b) KTiOPO_4 y (c) LiTaO_3 [Rosenman 1998, Canalias 2009, Zhang 2010].

La principal ventaja de esta técnica es que permite obtener patrones de dominios tanto unidimensionales como bidimensionales a escala micrométrica en muestras con espesores de hasta unos pocos milímetros. A modo de ejemplo, la Figura 3.5 muestra varios patrones tanto 1D como 2D fabricados mediante esta técnica en KTiOPO_4 y LiTaO_3 . Entre sus limitaciones se incluye la necesidad de la preparación previa de una máscara o unos electrodos con una estructura predeterminada, además, es necesario un gran control sobre el perfil del voltaje aplicado.

Inversión de dominios bajo radiación visible o ultravioleta

La iluminación bajo radiación visible o ultravioleta puede utilizarse con el fin de aumentar o disminuir el valor del campo coercitivo. Si este disminuye, se facilita la inversión de dominios en las zonas iluminadas, mientras que si el valor aumenta, se evita que los dominios crezcan más allá de las zonas no iluminadas. De esta forma, combinando la iluminación bajo radiación visible o ultravioleta y la aplicación de campo eléctrico mediante electrodos es posible reducir los periodos de los patrones de dominios.

El origen de este efecto es debido a que se generan cargas libres en el material cuando este es iluminado bajo radiación visible o ultravioleta. Estas afectan al campo de depolarización, lo que origina a su vez variaciones en el valor del campo coercitivo.

El efecto de la radiación en los cristales ferroeléctricos se estudió por primera vez en 1995 en cristales de LiTaO_3 [Chao 1995, Chao 1996]. Pero no fue hasta 2002 cuando se obtuvieron patrones ordenados de dominios ferroeléctricos alternos [Brown 2002]. Trabajos posteriores han estudiado la influencia de la radiación ultravioleta en otros cristales como el LiNbO_3 puro y dopado con MgO [Fujimura 2003, Müller 2003, Wengler 2004, Wang 2005, Sones 2005, Sones, Valdivia 2005, Sones 2008, Dierolf 2004].

Estudios recientes han demostrado que es posible la inversión de polarización mediante radiación ultravioleta sin la necesidad de un campo aplicado, tanto en LiNbO_3 [Valdivia 2005], como en SBN [Boes 2013]. En este sentido, se ha propuesto un mecanismo basado en gradientes de temperatura que inducen un campo eléctrico [Steigerwald 2011]. Sin embargo, a día de hoy, el mecanismo por el cual aparecen dominios con una profundidad de unas pocas micras no está totalmente claro.

3.2.3 Microscopio de fuerzas piezoeléctricas (PFM)

El microscopio de fuerzas piezoeléctricas (PFM) consiste en un microscopio de fuerzas atómicas (AFM), donde la punta está compuesta por un material conductor y mediante la cual se aplica un campo eléctrico de manera controlada y con resolución a escala nanométrica. Existen diversos tipos de técnicas según la forma de aplicar el campo eléctrico, sin embargo, la técnica más popular es el PFM. Esta técnica se basa en la detección de la deformación de la superficie debida al efecto piezoeléctrico inverso inducido por el potencial alterno aplicado a la punta. Inicialmente, estaba pensada para escanear superficies a escala nanométrica y observar las distintas respuestas eléctricas. Sin embargo, también puede utilizarse para fabricar dominios ferroeléctricos de tamaños nanométricos y submicrométricos. En este caso, la inversión de la polarización espontánea se produce siempre que el campo eléctrico aplicado supere el valor del campo coercitivo. Para ello, y dado que los voltajes típicos son del orden de decenas de voltios, los espesores de los cristales utilizados en general no superan las decenas de micrómetros.

Durante la formación de dominios, el campo eléctrico bajo la punta conductora de AFM es muy elevado en la superficie de contacto, y decae rápidamente con la distancia. Este campo eléctrico tan elevado reduce el tamaño umbral de la nucleación, así como la energía de activación de la barrera de potencial, de forma que ambos se vuelven insignificadamente pequeños. Esto genera que justo bajo la punta se origine una nucleación homogénea de tamaño muy pequeño [Kalinin 2005]. La Figura 3.6 (a, b) muestra esquemáticamente el proceso de inversión de polarización espontánea mediante la técnica de PFM. La Figura 3.6 (c) muestra la evolución del tamaño de los dominios con el voltaje aplicado en un cristal de LiNbO_3 . Para voltajes pequeños los dominios ferroeléctricos son de tamaño nanométrico, mientras que según aumenta el voltaje aplicado, el tamaño aumenta hasta alcanzar 1 μm de diámetro.

La inversión de dominios mediante PFM ha sido demostrada en un gran número de materiales: BaTiO_3 , láminas delgadas de PZT, sustratos ferroeléctricos orgánicos [Eng 1998, Kalinin 2004, Ahn 1997, Kolosov 1995, Rankin 2007], y los materiales incluidos en esta tesis: LiNbO_3 , SBN y BaMgF_4 [Terabe 2003, Gainutdinov 2009, Zeng 2007].

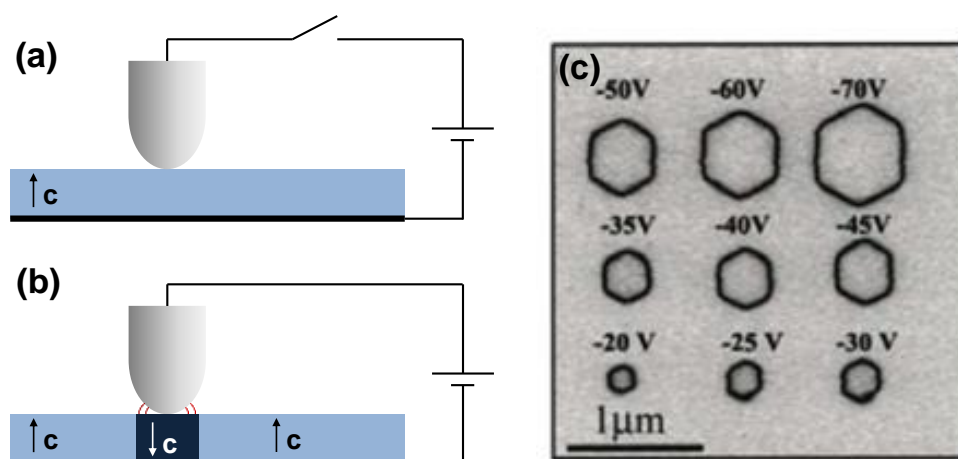


Figura 3.6 (a) Esquema de la inversión de polarización a través de un microscopio PFM. (b) Evolución del tamaño de los dominios invertidos en función del voltaje aplicado [Rodríguez 2005].

La inversión de dominios mediante la técnica de PFM puede además combinarse con técnicas de caracterización de materiales. De manera que es posible registrar los valores de alguna de las propiedades del material a la vez que se realiza la inversión de dominios. Así, es posible estudiar in-situ la dinámica de crecimiento, cinética de las paredes de dominio, o nucleación de dominios.

Inversión de dominios mediante microscopio de fuerzas atómicas de alto voltaje

Con el propósito de obtener los mismos resultados utilizando muestras con espesores mayores se desarrolló la técnica conocida como microscopio de fuerzas atómicas de alto voltaje (HVAFM). Esta técnica permite ampliar el voltaje aplicado a centenares de voltios o kilovoltios. El mecanismo de inversión es diferente al del PFM, ya que el campo eléctrico aplicado no supera el valor del campo coercitivo en todo el espesor del material. De hecho, el campo eléctrico en las proximidades de la punta de AFM es muy superior al campo coercitivo, mientras que en la cara opuesta del material es prácticamente despreciable. Bajo estas condiciones, la formación de dominios y la dinámica de crecimiento de los mismos se encuentran regidas por la minimización de la energía libre [Molotskii 2003]. Esta técnica ha sido utilizada con éxito en materiales como el LiNbO_3 , RbTiOAsO_4 , KTiOPO_4 y RbTiOPO_4 [Rosenman 2003, Rosenman, Urenski 2003]. Sin embargo, desde el punto de vista de las aplicaciones, las regiones en las que se han obtenido patrones ordenados de dominios ferroeléctricos presentan una extensión de unos pocos micrómetros o decenas de micrómetros.

3.2.4 Escritura directa mediante haz de electrones

La escritura directa mediante haz de electrones (DEBW) consiste en la irradiación con el haz de electrones de un microscopio electrónico de barrido (SEM) sobre la cara c^- del cristal ferroeléctrico. El proceso de irradiación e inversión de dominios mediante DEBW se encuentra esquemáticamente representado en la Figura 3.7. Previamente a la irradiación electrónica, se deposita sobre la cara c^+ del cristal una capa metálica de aluminio con un espesor de unos 100 nm. Esta capa metálica tiene el objetivo de servir de superficie de contacto y homogeneizar el campo eléctrico en el interior del cristal a polarizar, al tiempo que funciona como electrodo de tierra.

Posteriormente, el haz de electrones del SEM incide sobre el cristal ferroeléctrico en una cierta área. Parte de los electrones son inyectados en el material, y otros son retrodispersados. Los electrones que son inyectados en la cara c^- del cristal producen un campo eléctrico a lo largo del material en la dirección contraria al valor de la polarización espontánea. De esta manera, si el valor del campo eléctrico supera el valor umbral para la inversión de la polarización espontánea, esta es invertida a lo largo de todo el espesor del cristal.

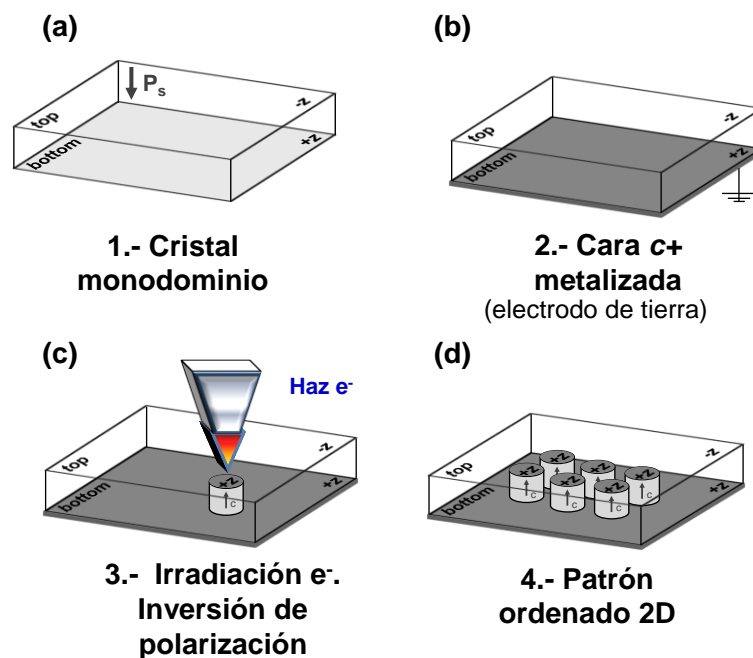


Figura 3.7. Esquema del proceso completo de DEBW. (a, b) Preparación de la muestra monodominio y metalización de la cara c^+ para su posterior irradiación. (c) Irradiación con haz de electrones en un área determinada del cristal, donde se invierte la polarización espontánea de forma controlada. (d) Tras repetir el proceso de escritura de manera sistemática se obtiene un patrón de dominios ferroeléctricos.

Los parámetros de irradiación fundamentales en el proceso de DEBW son el voltaje de aceleración y la carga eléctrica depositada sobre la superficie del material, que dependerá de la corriente del haz, el tiempo de irradiación y del área irradiada. La influencia de estos parámetros en la fabricación y el tamaño de los dominios ferroeléctricos obtenidos se analiza en detalle en el capítulo 5.

El primer trabajo en el cual se utilizó un bombardeo mediante electrones con el objetivo de invertir la polarización espontánea data de 1990 [Keys 1990]. En dicho trabajo se utilizó una máscara con un patrón predeterminado y se irradió toda la superficie de un cristal de LiNbO_3 . Además, para facilitar la inversión de la polarización espontánea se hizo uso de un campo eléctrico externo y se calentó el cristal hasta los 853 K. Un año más tarde, empleando un haz de electrones focalizado se demostró que la inversión de dominios mediante DEBW en LiNbO_3 puede obtenerse a temperatura ambiente y sin la ayuda de un campo eléctrico externo [Yamada 1991].

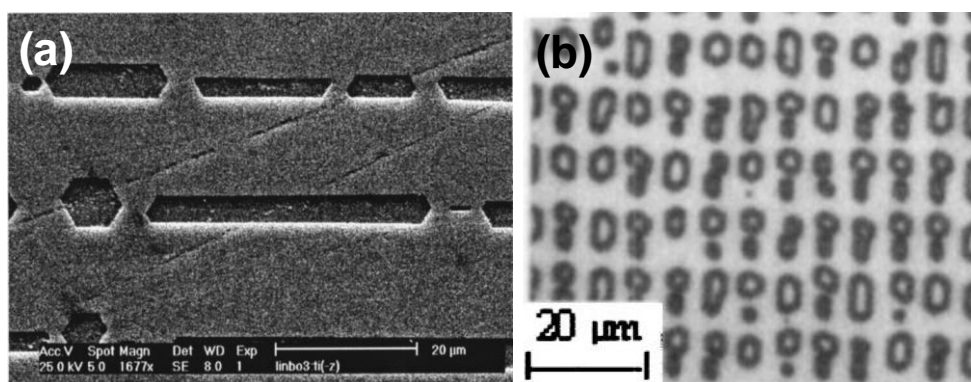


Figura 3.8 (a) Imagen SEM de una estructura 1D de dominios y (b) imagen óptica de un patrón 2D de dominios. Ambos fabricados en LiNbO_3 mediante la técnica de DEBW [Restoin 2000, He 2003]

Las principales ventajas que presenta esta técnica son su versatilidad debido a la flexibilidad en el diseño de los patrones, la alta resolución relacionada con el tamaño nanométrico del haz de electrones (~ 10 nm) y la eliminación de cualquier proceso litográfico previo. Es por tanto, una técnica adecuada para obtener patrones bidimensionales de dominios ferroeléctricos alternos a escalas micrométricas y submicrométricas. Sin embargo, requiere de un control preciso de los parámetros de irradiación. Así por ejemplo, la Figura 3.8 muestra dos patrones de dominios ferroeléctricos fabricados mediante la técnica de DEBW, donde pueden apreciarse numerosos errores tanto en la periodicidad como el tamaño y la forma de los dominios. Durante la realización del trabajo de tesis, la técnica de DEBW ha sido utilizada para

obtener patrones bidimensionales de dominios ferroeléctricos en cristales puros y dopados con iones de tierras raras de LiNbO_3 y BaMgF_4 . Los resultados obtenidos se muestran en los capítulos 5 y 9, respectivamente.

3.3 Micro-estructuración de dominios ferroeléctricos en LiNbO_3 , SBN y BaMgF_4

En este apartado se detalla el estado del arte en el campo de la estructuración de dominios ferroeléctricos en los sistemas estudiados durante esta tesis, tanto para patrones unidimensionales como bidimensionales según las distintas técnicas descritas anteriormente.

3.3.1 LiNbO_3

El LiNbO_3 es uno de los materiales con mayor número de estudios sobre la fabricación de patrones ferroeléctricos. De hecho, todas las técnicas anteriormente descritas han sido aplicadas con mayor o menor éxito en este sistema.

La estructuración de dominios ferroeléctricos mediante el crecimiento Czochralski permite obtener estructuras 1D de dominios ferroeléctricos alternos con periodos en torno a unos pocos micrómetros. Además, se pueden crecer cristales tanto puros como dopados con diferentes impurezas, proporcionando estructuras de alta calidad en cristales puros u ópticamente activos [Bermudez 1999], hecho que incrementa las potenciales aplicaciones en los cristales estructurados por Czochralski. De hecho, se ha demostrado la obtención de múltiples procesos de conversión de frecuencias, y autodoblado de frecuencias gracias al empleo de cristales estructurados a través de esta técnica [Bermudez 2002, Capmany 2000]

Por otra parte, la inversión mediante la aplicación de un campo eléctrico a través de electrodos ha evolucionado hacia estructuras unidimensionales con periodos cada vez menores (del orden de pocos micrómetros) [Ferraro 2003], y estructuras bidimensionales tanto periódicas como aperiódicas, donde los periodos de las estructuras son de $\sim 20 \mu\text{m}$ en ambas caras y la extensión de las estructuras puede llegar a ser de milímetros [Chang 2011, Chen 2013]. En la actualidad, la combinación de inversión de la polarización espontánea mediante electrodos planos y técnicas de

litografía holográfica está siendo utilizada para aumentar la resolución y obtener estructuras unidimensionales de dominios con periodos en el rango de los cientos de nanómetros y extensión del orden de los milímetros [Grilli 2005].

Mediante la técnica de PFM se ha demostrado la posibilidad de invertir dominios de tamaños nanométricos, sin embargo, su aplicación en áreas extensas no es viable por el momento [Rosenman 2003, Terabe 2003]. Además, también se ha demostrado la inversión de dominios submicrométricos mediante HVAFM en cristales de LiNbO_3 . En este caso, se han obtenido dominios de tamaño submicrométricos en muestras con espesores de decenas de micrómetros [Rodríguez 2005].

Por último, la escritura directa por haz de electrones se ha utilizado en cristales tanto puros como dopados para fabricar estructuras 1D y 2D. Hasta la realización de esta tesis, los periodos obtenidos eran del orden de decenas de micrómetros, siendo el tamaño mínimo de los dominios del orden de $\sim 3 \mu\text{m}$ y la separación entre ellos de $\sim 20 \mu\text{m}$ [He 2003, Restoin 2000, Molina 2010]. Uno de los objetivos planteados al comienzo de esta tesis fue conseguir estructurar patrones de dominios ferroeléctricos con periodos menores que los logrados hasta la fecha mediante DEBW, con el fin de emplear dichas estructuras en aplicaciones fotónicas.

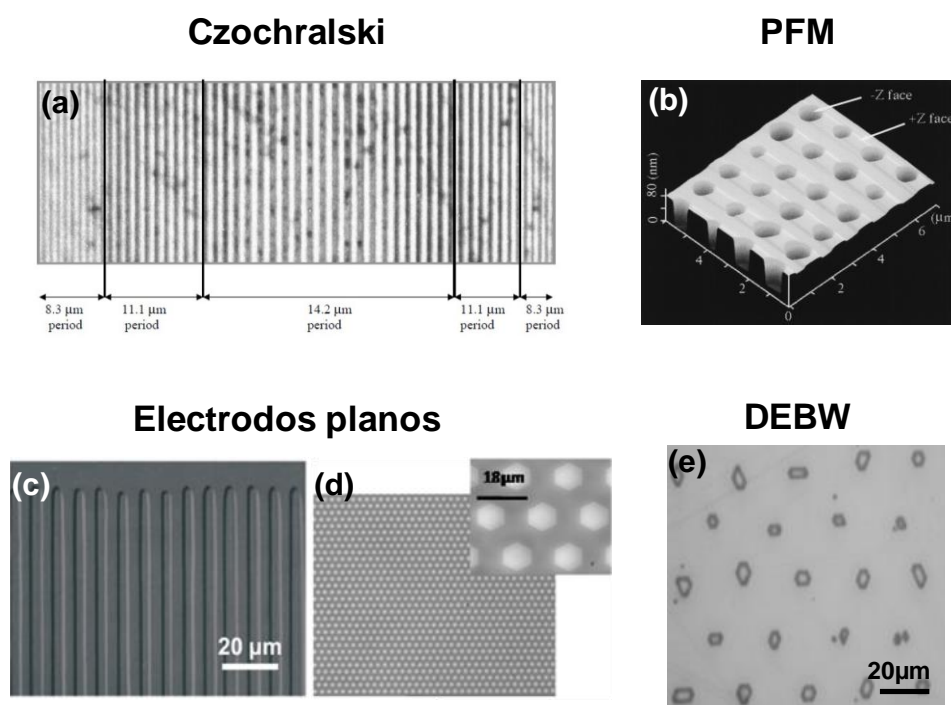


Figura 3.9. Patrones de dominios ferroeléctricos en LiNbO_3 fabricados mediante (a) crecimiento Czochralski, (b) PFM, (c-d) campo aplicado mediante electrodos y (e) DEBW [Bermudez 2002, Terabe 2003, Broderick 2000, Molina 2010].

La Figura 3.9 muestra algunos ejemplos de patrones de dominios ferroeléctricos obtenidos en LiNbO_3 mediante las distintas técnicas de estructuración. Como puede observarse, debido a la simetría cristalina del LiNbO_3 , en el caso de patrones 2D los dominios invertidos toman forma hexagonal [Chernykh 2005].

3.3.2 SBN

Si bien una de las características más explotadas de los cristales de SBN es la distribución aperiódica de dominios ferroeléctricos que se forman de manera natural durante su crecimiento, también se han fabricado estructuras 1D y 2D de dominios ordenados.

En particular, la aplicación de campo eléctrico mediante electrodos es el primer método que se empleó en la estructuración 1D de dominios en SBN [Horowitz 1993]. Mediante esta técnica se consiguieron periodos del orden de $\sim 18 \mu\text{m}$. Por otro lado, mediante PFM recientemente se han obtenido patrones de dominios con periodos submicrométricos en estructuras 1D y 2D [Simagina 2011, Gainutdinov 2009]. En particular, se han obtenido dominios con un tamaño de unas decenas de nanómetros y estructuras en áreas de unas decenas de micrómetros [Volk 2010].

Recientemente se ha investigado la posibilidad de fabricar patrones de dominios mediante la técnica de escritura directa con luz ultravioleta. A través de esta técnica, se han obtenido estructuras 1D con periodos del orden de $\sim 20 \mu\text{m}$ [Boes 2013].

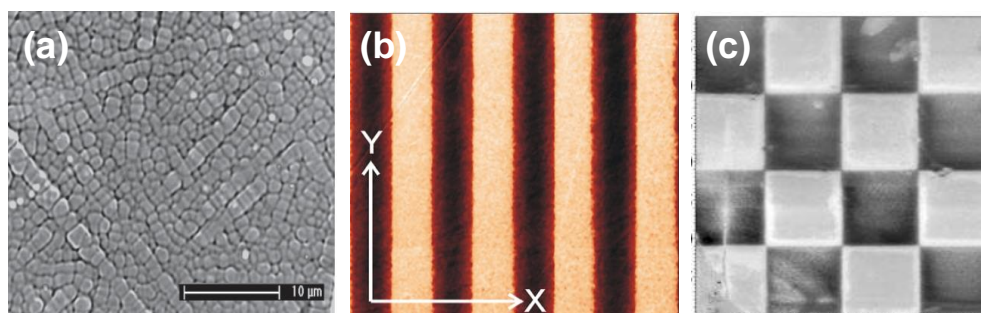


Figura 3.10 (a) Estructura natural de dominios ferroeléctricos presente en el SBN. (b) Estructuras 1D, y (c) estructura 2D, de dominios ferroeléctricos fabricados en SBN mediante PFM. [Molina 2008, Simagina 2011, Gainutdinov 2009].

En la Figura 3.10 se muestran algunos ejemplos de estructuras ferroeléctricas en SBN. La Figura 3.10 (a) muestra la estructura natural de dominios ferroeléctricos que aparecen tras el crecimiento del cristal. La Figura 3.10 (b, c) muestra dos estructuras 1D

y 2D, respectivamente, de dominios ferroeléctricos invertidos mediante PFM. El periodo es de 4 μm para la estructura 1D, y de 10 μm para la estructura 2D.

3.3.3 BaMgF₄

Los trabajos relativos a la estructuración de dominios ferroeléctricos en BaMgF₄ no son muy numerosos. No obstante, se ha demostrado con éxito la posibilidad de obtener estructuras 1D mediante la aplicación de campo eléctrico externo a través de electrodos. Mediante esta técnica se han obtenido estructuras con periodo mínimos del orden de $\sim 7 \mu\text{m}$ [Villora 2009].

Por otro lado, se han llevado a cabo diversos estudios sobre la inversión de dominios mediante PFM. En este caso se han obtenido patrones ordenados 1D y 2D con un tamaño de dominio submicrométrico y periodicidades de unos pocos micrómetros [Zeng 2006, Zeng 2007, Zeng, Shimamura 2006]. Además, es importante mencionar que si bien se han obtenido dominios de tamaños nanométricos, estos no eran estables en el tiempo. En la Figura 3.11 se muestran algunos ejemplos de estructuras de dominios fabricadas mediante la aplicación de campo eléctrico a través de electrodos y PFM.

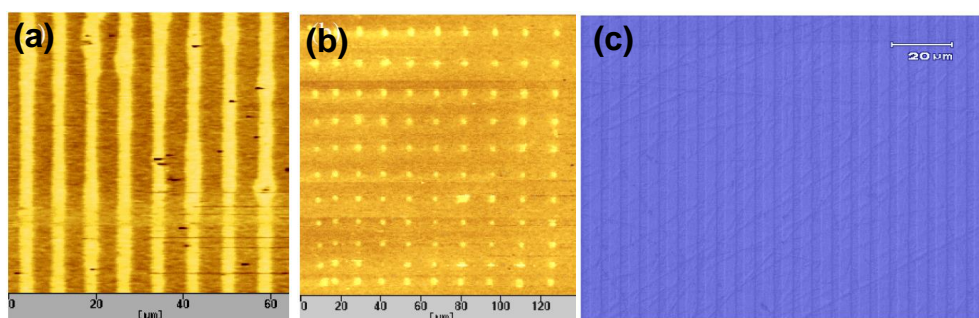


Figura 3.11. Patrones de dominios ferroeléctricos en BaMgF₄ fabricados mediante (a-b) PFM y (c) Campo eléctrico aplicado mediante electrodos [Zeng 2007, Villora 2009].

Por último, en un estudio previo a la realización de esta tesis se trató de obtener estructuras bidimensionales de dominios ferroeléctricos en BaMgF₄ mediante DEBW. Sin embargo, los resultados obtenidos fueron preliminares y no se obtuvo una inversión controlada [García-Santizo 2013]. La fabricación de patrones de dominios ferroeléctricos bidimensionales mediante esta técnica es uno de los objetivos planteados durante esta tesis, los detalles sobre los parámetros empleados y los resultados obtenidos se describen en el capítulo 9.

CAPÍTULO 4

Óptica No Lineal

En este capítulo se introducen algunos de los fundamentos de la óptica no lineal relacionados con los procesos de conversión de frecuencias más comunes, así como el formalismo teórico a partir de la polarización no lineal del medio. En particular, se abordará la generación de segundo armónico y su obtención de manera eficiente mediante la condición de ajuste de fases, así como los métodos para satisfacer esta condición. De igual forma, se plantea el papel de las estructuras bidimensionales de dominios ferroeléctricos en la conversión de frecuencias y los posibles procesos que se pueden obtener haciendo uso de las mismas. Por último, se plantea la generación de armónicos de orden superior y algunos aspectos experimentales a tener en cuenta como el uso de cristales birrefringentes o la conversión de frecuencias en estructuras ferroeléctricas con errores (no ideales) y desorden.

4.1 Introducción

La óptica no lineal tiene sus comienzos poco después de la invención del láser en 1960. De hecho, solamente un año más tarde, en 1961, se observa por primera vez un fenómeno no lineal: se detecta radiación ultravioleta ($\lambda = 347.1$ nm) al doble de la frecuencia de un láser de rubí ($\lambda = 694.2$ nm) cuando este interacciona con un cristal de cuarzo. Es decir, se obtiene por primera vez generación de segundo armónico [Franken1961]. La generación de tercer armónico se demuestra en 1962, detectando radiación a 231.3 nm procedente de un haz fundamental a 693.9 nm cuando este interacciona con un cristal de calcita [Terhune1962]. Ese mismo año también se obtiene por primera vez scattering Raman estimulado [Eckhardt 1962]. Ya en la década de los 70s, se predice la generación de solitones ópticos en fibras ópticas en 1973 [Hasegawa 1973, Hasegawa, Tappert 1973] y en 1976 se demuestra y explica teóricamente por vez primera la biestabilidad óptica. Por último, en 1980 se confirma experimentalmente la generación de solitones ópticos en fibras ópticas. [Mollenauer 1980]. Desde entonces y hasta hoy, se han descubierto y caracterizado multitud de procesos no lineales. Como ejemplos relevantes podríamos citar: la conversión de frecuencias, el efecto electro-óptico o Pockels, el efecto fotorefractivo, el efecto Kerr, el auto-enfoque, los solitones ópticos o la conjugación de fase [Kawas 1997, Gahagan 1999, Chen 1997, Wood 1987].

Los fenómenos no lineales tienen importantes aplicaciones en el campo de la fotónica y la optoelectrónica, debido fundamentalmente a la posibilidad de control sobre la luz que ofrecen. Así por ejemplo es posible encontrar interruptores ópticos, moduladores electro-ópticos, multiplexadores, etc, basados todos ellos en procesos no lineales [Ellenbogen 2008, Taverner 1998, Chowdhury 2005]. Asimismo, los procesos de conversión de frecuencias tales como la generación de segundo o tercer armónico, pueden ser la base de generación de luz en el rango visible a partir de fuentes laser en el infrarrojo cercano.

En este capítulo centraremos la atención en los procesos de conversión de frecuencias, por ello únicamente se describirán los procesos de mezcla de ondas relacionados con la generación de segundo y tercer armónico, así como su obtención eficiente por medio de estructuras 1D y 2D de dominios ferroeléctricos alternos.

4.2 Fundamentos teóricos

4.2.1 Polarización no lineal del medio. Tensor susceptibilidad eléctrica no lineal $\chi^{(2)}$

Para describir la forma en la que interacciona la luz con un medio no lineal, consideremos el momento dipolar por unidad de volumen, esto es, la polarización $P(\omega)$, que se induce en el medio cuando incide un campo eléctrico $E(\omega)$. En el régimen lineal, la polarización inducida presenta una dependencia con el campo eléctrico incidente como:

$$P_i(\omega) = \varepsilon_0 \chi_{ij}^{(1)} E_j(\omega) \quad (4.1)$$

Donde ε_0 es la permitividad del vacío y $\chi^{(1)}$ es la susceptibilidad lineal del medio.

En el caso no lineal, podemos expandir la polarización en una serie de potencias de Taylor que dependen del campo eléctrico incidente de la forma:

$$P_i(\omega) = \varepsilon_0 \left[\chi_{ij}^{(1)} E_j(\omega) + \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega) E_k(\omega) + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j(\omega) E_k(\omega) E_l(\omega) + \dots \right] \quad (4.2)$$

donde $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ son la susceptibilidad no lineal de segundo y tercer orden, respectivamente. Por tanto, se puede diferenciar entre la polarización lineal del medio $P_i(\omega) = \varepsilon_0 \chi_{ij}^{(1)} E_j(\omega)$ y la polarización no lineal que recoge el resto de términos, esta puede escribirse como la suma de los términos $P_i^{(n)}(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(n)} E_1(\omega) E_2(\omega) \dots E_n(\omega)$ para $n \geq 2$, donde $\bar{P}^{(n)}(\omega)$ es el término n de la polarización. En general, el primer término no lineal $\chi^{(2)}$ es varios órdenes de magnitud superior al resto de términos -en unidades electrostáticas los valores de $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ son del orden de 10^{-8} esu y 10^{-15} esu- por lo que el término de tercer orden, y términos de orden superior, son en general despreciables con respecto a $\chi^{(2)}$.

El tensor susceptibilidad no lineal del medio $\chi^{(n)}$ relaciona por tanto la polarización del medio a orden n con el campo eléctrico incidente. El rango del tensor es $(n+1)$, y presenta 3^{n+1} elementos. Así, el tensor susceptibilidad eléctrica de segundo orden $\chi^{(2)}$ es de rango 3 con 27 elementos y el tensor de tercer orden $\chi^{(3)}$ es de rango 4 con 81 elementos. Para interacciones no lineales a segundo orden es más común

utilizar el tensor de coeficientes ópticos no lineales d_{ijk} , que puede relacionarse con el tensor susceptibilidad no lineal de segundo orden como:

$$d_{ijk} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)} \quad (4.3)$$

Además, en situaciones en las que la simetría de *Kleinman* es válida, es decir, cuando las frecuencias de las ondas están lejos del borde de absorción del material [Kleinman1962], el tensor $\chi^{(2)}$ permanece invariante bajo permutaciones de simetría ($ijk \equiv ikj \equiv jik \equiv jki \equiv kij \equiv kji$). De esta manera, los coeficientes no lineales pueden expresarse en notación contraída, asumiendo que d_{ijk} es simétrico en sus dos últimos índices:

$jk:$	11	22	33	23, 32	13, 31	12, 21
$l:$	1	2	3	4	5	6

De forma que el tensor de coeficientes no lineales de segundo orden puede escribirse como una matriz con 3×6 elementos:

$$d_{il} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

El vector polarización de segundo orden puede escribirse en forma matricial para la generación de segundo armónico como:

$$\begin{pmatrix} P_x^{(2)}(2\omega) \\ P_y^{(2)}(2\omega) \\ P_z^{(2)}(2\omega) \end{pmatrix} = 2\varepsilon_0 \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x^{(2)}(\omega) \\ E_y^{(2)}(\omega) \\ E_z^{(2)}(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

donde los coeficientes d_{il} se expresan en unidades de pm/V.

El tensor $\chi^{(2)}$ refleja las características estructurales y de simetría del medio no lineal, de esta manera, el número de coeficientes no lineales d_{il} independientes y distintos de cero es similar para cada clase de simetría. La matriz de coeficientes no lineales d_{il} ha sido tabulada para las 32 clases cristalinas. Así por ejemplo, el LiNbO_3 posee ocho coeficientes distintos de cero, tres de los cuales son independientes entre sí (expresión (2.3)), el SBN posee cinco coeficientes distintos de cero y tres independientes (expresión (2.5)), y por su parte, el BaMgF_4 posee cinco coeficientes distintos de cero e independientes (expresión (2.7)). El valor de estos coeficientes depende de la no linealidad del medio. Por otra parte, los materiales centrosimétricos y materiales isótropos poseen una matriz en la cual todos sus elementos son idénticamente cero. Es decir, en este tipo de materiales no se producen fenómenos ópticos no lineales de segundo orden, por lo que las interacciones no lineales de menor orden son cúbicas, las cuales son mucho menos intensas que las de segundo orden. En el otro extremo, los materiales que pertenecen al grupo puntual 1 poseen una matriz $\chi^{(2)}$ cuyos coeficientes no lineales son todos distintos de cero e independientes. Debido a ello, en estos materiales se pueden generar una gran variedad de procesos no lineales en distintas geometrías y estados de polarización.

La matriz de coeficientes no lineales gobierna la interacción entre la luz y la polarización de segundo orden, y por tanto los procesos no lineales que se pueden generar en el material. Es por ello, que tanto el número de procesos no lineales como las características de los mismos dependen fuertemente del material no lineal empleado. Otro aspecto a considerar se refiere a los posibles estados de polarización y direcciones de propagación. En este sentido, para cada dirección de propagación y estado de polarización se puede asociar unos coeficientes no lineales efectivos d_{eff} , que serán una combinación lineal de los coeficientes d_{il} . El cálculo de los d_{eff} para las diferentes clases cristalinas fue presentado por *Mindwint* y *Warner* en 1965 [Midwinte 1965]. Cuando sea necesario presentaremos el cálculo de los diferentes d_{eff} particularizados para cada situación experimental.

El tensor susceptibilidad eléctrica de tercer orden $\chi_{ijkl}^{(3)}$, por las mismas razones, también puede escribirse en notación contraída, en este caso pasamos de 81 coeficientes a 30 ya que el tensor es simétrico en los tres últimos índices:

$jkl:$	111	222	333	233	223	133	113	122	112	123
$m:$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0

donde para cada trio ijk se pueden hacer todas las permutaciones, por ejemplo, para $m \equiv 6$ corresponde $ijk \equiv 133 \equiv 313 \equiv 331$. Por tanto, el tensor de coeficientes no lineales de tercer orden puede escribirse como una matriz con 3×10 elementos, y el vector polarización no lineal de tercer orden se puede calcular como:

$$\begin{pmatrix} P_x^{(3)}(3\omega) \\ P_y^{(3)}(3\omega) \\ P_z^{(3)}(3\omega) \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} & \chi_{14} & \chi_{15} & \chi_{16} & \chi_{17} & \chi_{18} & \chi_{19} & \chi_{10} \\ \chi_{21} & \chi_{22} & \chi_{23} & \chi_{24} & \chi_{25} & \chi_{26} & \chi_{27} & \chi_{28} & \chi_{29} & \chi_{20} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} & \chi_{34} & \chi_{35} & \chi_{36} & \chi_{37} & \chi_{38} & \chi_{39} & \chi_{30} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x^3(\omega) \\ E_y^3(\omega) \\ E_z^3(\omega) \\ 3E_y(\omega)E_z^2(\omega) \\ 3E_y^2(\omega)E_z(\omega) \\ 3E_x(\omega)E_z^2(\omega) \\ 3E_x^2(\omega)E_z(\omega) \\ 3E_x(\omega)E_y^2(\omega) \\ 3E_x^2(\omega)E_y(\omega) \\ 6E_x(\omega)E_y(\omega)E_z(\omega) \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

Al igual que en el caso del tensor de segundo orden, las condiciones de simetría limitan el número de coeficientes distintos de cero e independientes del tensor $\chi^{(3)}$.

4.2.2 Ecuaciones acopladas. Suma de frecuencias

Supongamos dos ondas planas de frecuencia ω_1 y ω_2 que se propagan colinealmente en la dirección z interaccionando con un medio no lineal. Dado el carácter no lineal del medio, sus frecuencias pueden sumarse o restarse, dando lugar a otra onda plana oscilando a frecuencia $\omega_3 = \omega_1 \pm \omega_2$. Consideremos, el caso de suma de frecuencias (el mismo desarrollo se produciría para la resta de frecuencias). En la Figura 4.1 se presenta un diagrama ilustrativo de los campos electromagnéticos involucrados en este proceso. En primer lugar, se induce una polarización no lineal que puede escribirse como:

$$\vec{P}_3(z, t) = P_3(z) \cdot e^{i\omega_3 t} + c.c \quad (4.7)$$

donde $P_3(z) = 4\varepsilon_0 d_{eff} A_1(z)A_2(z)e^{-i(k_1+k_2)z}$ cuando representamos los campos incidentes como:

$$\vec{E}_j(z,t) = A_j(z) \cdot e^{i(\omega_j t - k_j z)} + c.c \quad (4.8)$$

donde $A_j(z)$ es la amplitud del campo a lo largo de la dirección de propagación z , ω_j y k_j son la frecuencia de oscilación y el vector de onda asociados a dicho campo, respectivamente, y $c.c$ es el complejo conjugado.

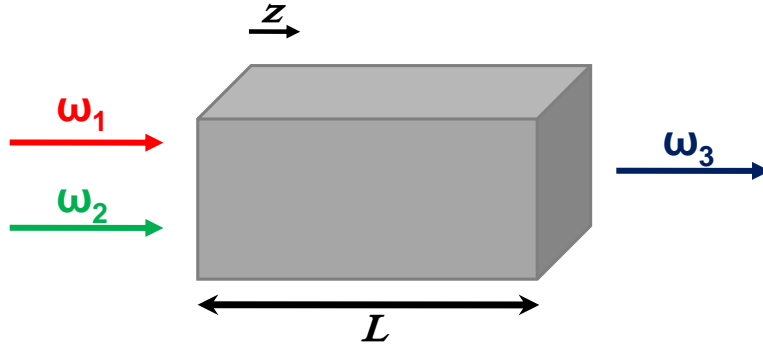


Figura 4.1. Diagrama del proceso de suma de frecuencias. Los campos electromagnéticos que oscilan a frecuencia ω_1 y ω_2 interactúan con el medio no lineal generando un campo con frecuencia $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$.

Si resolvemos la ecuación de ondas bajo estas condiciones, llegamos a:

$$\frac{d^2 A_3}{dz^2} - 2ik_3 \frac{dA_3}{dz} = -\frac{4d_{eff}\omega_3^2 A_1 A_2}{c^2} e^{i\Delta k z} \quad (4.9)$$

Donde se ha tenido en cuenta que $k_3^2 = \varepsilon_r \omega_3^2 / c^2$, y $\Delta k = k_1 + k_2 - k_3$. Por último, empleamos la aproximación de las *amplitudes lentamente variables*, que podemos aplicar siempre que se cumpla que $\left| \frac{d^2 A_3}{dz^2} \right| \ll \left| k_3 \frac{dA_3}{dz} \right|$, es decir, la variación de A_3 a una distancia del orden de una longitud de onda ha de ser muy pequeña comparada con el valor de A_3 . Por tanto, la expresión se puede escribir de la forma:

$$\frac{dA_3}{dz} = -\frac{2id_{eff}\omega_3 A_1 A_2}{n_3 c} e^{i\Delta k z} \quad (4.10)$$

Esta ecuación muestra como la amplitud de la onda generada varía a consecuencia de las dos ondas incidentes. No obstante, hay que tener en cuenta que a medida que se genera esta onda aparecen nuevos procesos no lineales: $P_{NL}(\omega_1 : \omega_3 - \omega_2)$ y $P_{NL}(\omega_2 : \omega_3 - \omega_1)$. Realizando un desarrollo similar para estos dos procesos, es posible obtener otras dos ecuaciones, de la forma:

$$\begin{aligned}\frac{dA_1}{dz} &= -\frac{2id_{eff}\omega_1 A_3 A_2^*}{n_1 c} e^{i\Delta k z} \\ \frac{dA_2}{dz} &= -\frac{2id_{eff}\omega_2 A_3 A_1^*}{n_2 c} e^{i\Delta k z}\end{aligned}\quad (4.11)$$

Por tanto, se obtiene un sistema de tres ecuaciones acopladas que describen matemáticamente el proceso de suma y resta de frecuencias [Boyd 2003].

Analicemos ahora que ocurre con el campo generado E_3 . Por simplicidad consideremos que el bombeo es suficientemente intenso, de manera que podemos considerar A_1 y A_2 constantes a lo largo de todo el proceso. En el caso $\Delta\vec{k} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2 - \vec{k}_3 = 0$, se puede integrar de manera trivial la ecuación de ondas (ecuación (4.10)) para una distancia de interacción L , obteniendo:

$$A_3 = -\frac{2id_{eff}\omega_3 A_1 A_2}{n_3 c} L \quad (4.12)$$

La amplitud A_3 de la onda generada crece linealmente con la longitud de interacción, z , y por tanto, la intensidad de esta onda se incrementa cuadráticamente con la longitud de interacción z . La condición $\Delta k = 0$ implica que las tres ondas se propagan manteniendo una fase relativa fija con respecto a la polarización no lineal. Este escenario es el más eficiente en la generación de la onda E_3 y se le denomina condición de ajuste de fases perfecto.

Veamos ahora que ocurre cuando la condición de ajuste de fases perfecto no se cumple, $\Delta\vec{k} \neq 0$. En este caso, integrando la solución de la ecuación de ondas (4.10) para una distancia de interacción L , y teniendo en cuenta que la intensidad de la onda generada es proporcional a la amplitud al cuadrado, $I_3 \propto |A_3|^2$, esta toma la forma:

$$I_3 \propto d_{eff}^2 A_1^2 A_2^2 \left(\frac{L}{\lambda}\right)^2 \text{sinc}^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right) \quad (4.13)$$

En la Figura 4.2 se ilustra la eficiencia del proceso según $L\Delta k/2$ varía. Como puede observarse, si $\Delta k \neq 0$ la eficiencia del proceso decrece rápidamente. Por tanto, la conversión de frecuencias eficiente requiere de un ajuste de fases perfecto, abordaremos esta cuestión más adelante.

Una cantidad útil para evaluar el desfase entre las ondas es la longitud de coherencia L_C , que se define como la distancia a la cual la fase relativa entre las ondas Δk cambia un factor π . Es llamada así debido a que la eficiencia del proceso decrece según se incrementa $|\Delta k|L$, ya que las tres ondas no están en fase y llegado un momento la energía del proceso fluye de vuelta desde la onda generada a los campo E_1 y E_2 . Se expresa como:

$$L_C = \frac{\pi}{\Delta k} \quad (4.14)$$

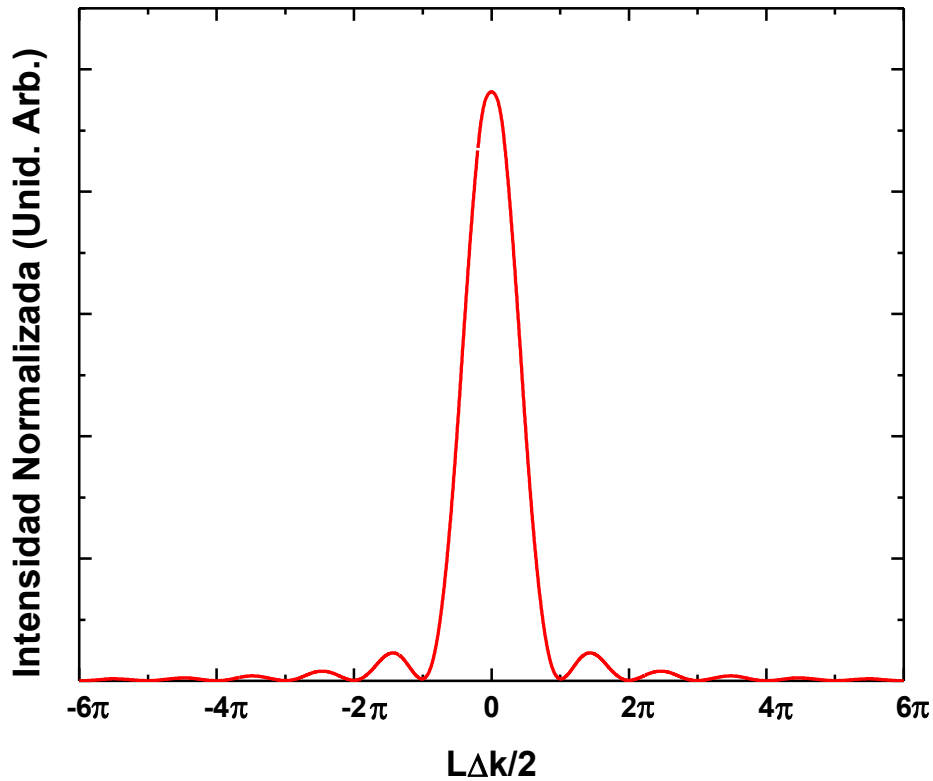


Figura 4.2. Intensidad normalizada del proceso de suma de frecuencias en función del desfase Δk entre las ondas incidentes y generadas.

4.2.3 Generación de segundo armónico

La generación de segundo armónico es un caso particular de la suma de frecuencias, en el cual dos fotones de frecuencia $\omega_1 = \omega$ y campo E_1 se recombinan para la generación de un fotón de frecuencia $\omega_2 = 2\omega$ y campo E_2 . En este caso, las ecuaciones acopladas pueden escribirse como:

$$\begin{aligned}\frac{dA_1}{dz} &= -\frac{2id_{eff}\omega A_2 A_1^*}{n_1 c} e^{i\Delta k z} \\ \frac{dA_2}{dz} &= -\frac{id_{eff}\omega A_1^2}{n_2 c} e^{i\Delta k z}\end{aligned}\quad (4.15)$$

donde se ha considerado $\Delta k = 2k_1 - k_2$. Al igual que en el caso anterior, si consideramos A_1 constante a lo largo de todo el proceso, la intensidad de la onda de segundo armónico generada viene dada por:

$$I_{2\omega} \propto d_{eff}^2 I_{\omega}^2 \left(\frac{L}{\lambda}\right)^2 \text{sinc}^2\left(\frac{L\Delta k}{2}\right) \quad (4.16)$$

Esto es, en condiciones de ajuste de fase ($\Delta k = 0$), la intensidad de la onda generada se incrementa con el cuadrado de la longitud efectiva y el cuadrado de la intensidad de la onda de bombeo.

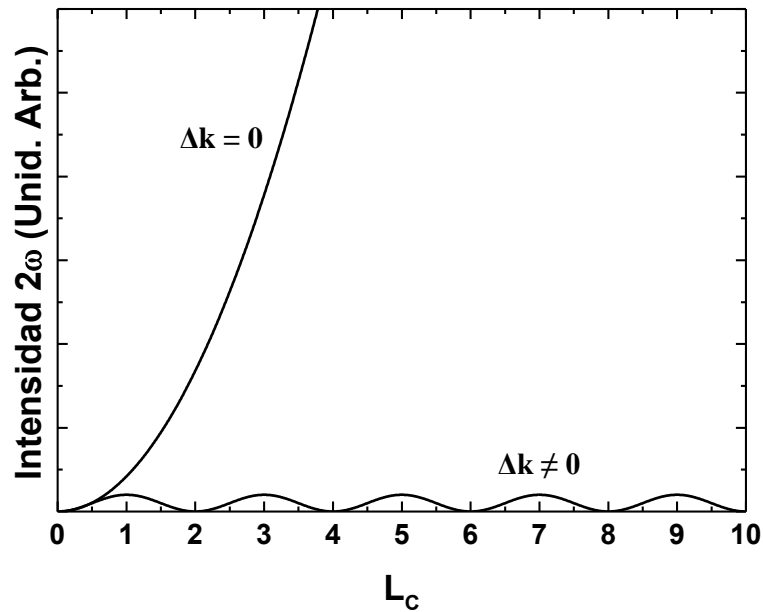


Figura 4.3. Intensidad de la onda de segundo armónico en el caso en el que se cumple la condición de ajuste de fases $\Delta k = 0$ y en el que esta condición no es satisfecha $\Delta k \neq 0$.

En el caso en el que la condición de ajuste de fases no se cumpla, el factor oscilante $\text{sinc}^2\left(\frac{L\Delta k}{2}\right)$ modula la intensidad de la onda generada, haciendo que oscile a lo largo de la dirección de propagación e impidiendo la generación eficiente.

En la Figura 4.3 se muestra la evolución de la intensidad de segundo armónico para los casos en que $\Delta k = 0$ y $\Delta k \neq 0$.

Por último, si la amplitud de la onda fundamental A_1 no puede considerarse constante, hay que resolver de manera simultánea las ecuaciones acopladas. Suponiendo que la amplitud inicial de la onda generada es cero, la intensidad de dicha onda se describe matemáticamente mediante la función elíptica de Jacobi sn [Eckardt 1984]. En el caso de tener un ajuste de fases perfecto, la intensidad de segundo armónico generado crece como $\tanh(\Gamma L)^2$, donde $\Gamma = (-\omega_1 d_{\text{eff}} / n_1 c) A_1(0)$, llegando a un máximo en el momento en el que toda la energía de la onda E_1 ha sido utilizada en la generación de segundo armónico (Figura 4.4).

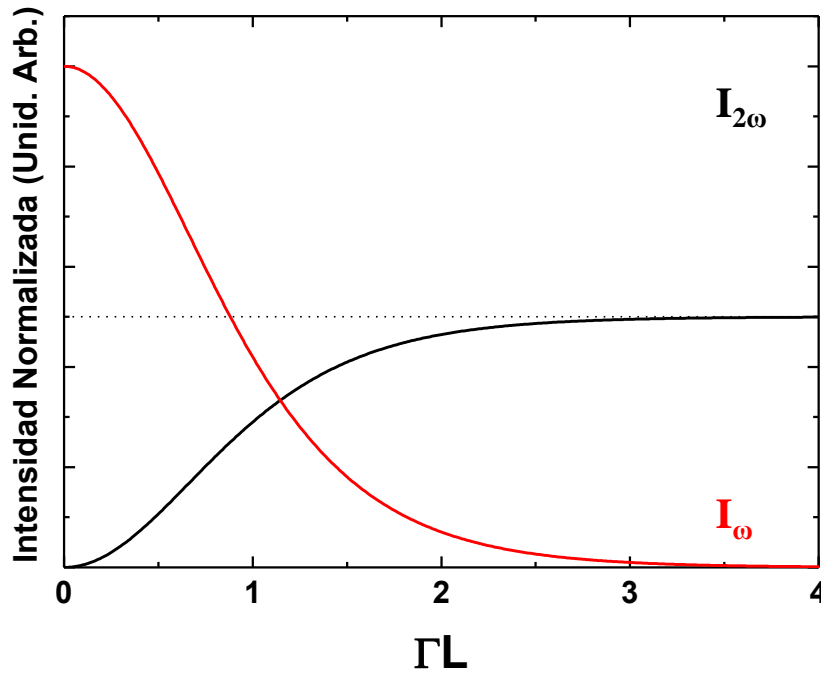


Figura 4.4. Evolución espacial de la intensidad normalizada de las ondas fundamental y de segundo armónico en el proceso SHG.

Por todo lo anteriormente descrito, para conseguir generación eficiente de segundo armónico es necesario corregir el desfase natural entre las ondas fundamental y generada que interactúan en el proceso de SHG.

4.3 Métodos de ajuste de fases

A continuación pasaremos a describir los dos métodos que existen para obtener eficiencias de generación significativas en los procesos de conversión de frecuencias. Estos métodos son: el ajuste de fase birrefringente y el cuasi ajuste de fases.

4.3.1 Ajuste de fases birrefringente

Cuando una onda electromagnética se propaga por un material birrefringente, esta se desdobla en dos ondas con polarizaciones perpendiculares, denominadas onda rápida *-fast-* y onda lenta *-slow-*. Los índices de refracción asociados a dichas ondas, n_f y n_s , se obtienen directamente de las dos soluciones de la ecuación de *Fresnel* [Born 1980]:

$$\frac{\sin^2 \theta \cos^2 \phi}{n^{-2} - n_x^{-2}} + \frac{\sin^2 \theta \sin^2 \phi}{n^{-2} - n_y^{-2}} + \frac{\cos^2 \theta}{n^{-2} - n_z^{-2}} = 0 \quad (4.17)$$

donde θ y ϕ son las coordenadas esféricas, y n_i los valores de los índices de refracción a lo largo de los ejes ópticos. Por tanto, el ajuste de fase birrefringente (BPM, “*Birrefrangent Phase Matching*”), explota el hecho de que en materiales anisótropos puede existir una dirección en el cristal en la que es posible eliminar el desfase Δk entre las onda fundamental y de segundo armónico. Esto se consigue al igualar sus velocidades de propagación, esto es, obteniendo $n_\omega = n_{2\omega}$ para una dirección de propagación adecuada. Para ello, las tres ondas involucradas deben propagarse con diferentes polarizaciones.

Existen dos tipos de condiciones de ajuste de fase birrefringente para el proceso SHG. En el primero de ellos, denominado Tipo I, la onda fundamental se propaga únicamente en la polarización lenta n_s , y la onda de segundo armónico se propaga en la polarización rápida n_f . En el segundo, denominado Tipo II, la onda fundamental se desdobla en ambas polarizaciones, rápida y lenta, y la suma de ambas ondas da lugar a una onda de segundo armónico propagándose en la dirección rápida. Por tanto, las condiciones que se cumplen para ambos tipos de BPM se definen según las siguientes expresiones:

$$\text{Tipo I (ss-f)} \quad n_{2\omega}^f = n_\omega^s \quad (4.18)$$

$$\text{Tipo II (sf-f)} \quad 2n_{2\omega}^f = n_\omega^s + n_\omega^f \quad (4.19)$$

donde los superíndices f y s hacen referencia a la polarización rápida (*fast*) y lenta (*slow*) respectivamente. La onda de segundo armónico generada mediante BPM no puede propagarse con polarización lenta (mayor índice de refracción), debido a la relación de dispersión del índice de refracción.

Para ilustrar el mecanismo de SHG por BPM, utilizaremos como ejemplo el LiNbO_3 , ya que es el material más utilizado durante la realización de esta tesis. El LiNbO_3 es un cristal uniáxico negativo ($n^e < n^o$), por tanto posee dos componentes del índice de refracción, el índice ordinario (polarización perpendicular al eje polar) y extraordinario (polarización paralela al eje polar), que corresponden con el índice lento y rápido, respectivamente. Estos índices de refracción son a su vez dependientes de la frecuencia de la onda y, en el caso del índice extraordinario, de la dirección de propagación. El valor de los índices de refracción para cada dirección puede ser representado mediante el valor del radio de un elipsoide, a esta representación se la denomina elipsoide de índices. En la Figura 4.5 se muestra el elipsoide de índices para el caso del LiNbO_3 donde se representan los índices n^e y n^o con respecto al eje óptico para las frecuencias ω y 2ω . En él se aprecia como la dispersión normal impone que el índice de refracción aumente con la frecuencia. A partir de este elipsoide de índices, es posible visualizar gráficamente la condición de BPM Tipo I, donde:

$$n_{2\omega}^e(\theta_{PM}) = n_{\omega}^o \quad (4.20)$$

El índice de refracción $n_{2\omega}^e$ de la onda de segundo armónico depende angularmente de θ (ángulo formado entre k_{ω} y el eje óptico c) según:

$$\frac{1}{(n_{2\omega}^e(\theta))^2} = \frac{\cos^2 \theta}{(n_{2\omega}^o)^2} + \frac{\sin^2 \theta}{(n_{2\omega}^e)^2} \quad (4.21)$$

Finalmente, el ángulo de ajuste de fase θ_{PM} para el que se cumple el BPM dado por (4.20), se puede obtener mediante:

$$\sin^2 \theta_{PM} = \frac{(n_{\omega}^o)^{-2} - (n_{2\omega}^o)^{-2}}{(n_{2\omega}^e)^2 - (n_{2\omega}^o)^2} \quad (4.22)$$

De esta forma es posible encontrar la dirección de propagación para que las ondas fundamental y generada se desplacen a la misma velocidad. Bajo estas

condiciones $\Delta k = 0$ y la intensidad de la onda SHG aumenta cuadráticamente con la longitud de interacción y con la intensidad de la onda fundamental. Un cálculo similar para el proceso BPM Tipo II muestra la imposibilidad de obtener este proceso en LiNbO_3 .

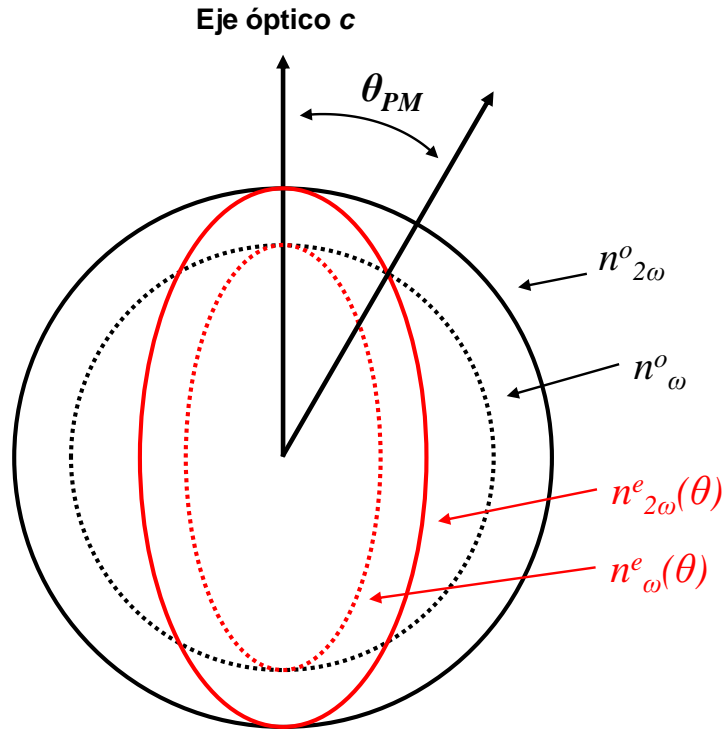


Figura 4.5. Elipsoide de índices para un cristal uniaxial negativo en el que se indica la dirección de propagación para obtener BPM Tipo I.

El BPM presenta una limitación importante debido a que los haces ordinario y extraordinario no se propagan exactamente en la misma dirección. Este fenómeno es conocido como “*walk-off*” espacial y está causado por el hecho de que el vector de Poynting, que describe la dirección en la que viaja la energía de un haz, es distinto para los haces ordinario y extraordinario. Aunque los ángulos de “*walk-off*” son en general pequeños, este factor limita el solape espacial entre ambos haces y por tanto la eficiencia de conversión del proceso de BPM-SHG.

Por otro lado, si bien el BPM permite obtener altas eficiencias de generación, la principal desventaja del BPM radica en que sólo es aplicable para un limitado rango de longitudes de onda y debido a la alta restricción en la dirección del proceso, sólo se tiene acceso a determinados coeficientes no lineales de la matriz d_{il} .

4.3.2 Quasi-ajuste de fases

El quasi-ajuste de fases (QPM, *Quasi-PhaseMatching*) es el segundo método utilizado para obtener conversión de frecuencias de manera eficiente. Fue propuesto por vez primera en 1962 por dos grupos independientes [Armstrong 1962, Franken 1963]. El mecanismo se basa en la modulación periódica del signo del tensor susceptibilidad eléctrica de segundo orden $\chi^{(2)}$, de forma que esta modulación compense el desfase entre las ondas fundamental y de segundo armónico. De esta manera, el signo de los coeficientes no lineales de segundo orden varía periódicamente a lo largo de la dirección de propagación, lo que añade un término adicional a la ecuación de conservación del momento. En la Figura 4.6 se muestra un ejemplo esquemático de este tipo de estructuras, donde es posible apreciar la variación periódica del signo de $\chi^{(2)}$ a lo largo de la dirección de propagación de las ondas.

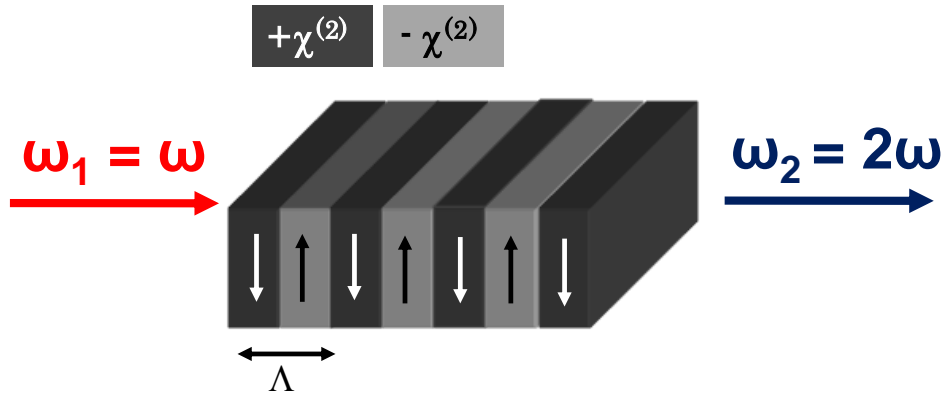


Figura 4.6. Estructura con modulación periódica 1D en el signo de $\chi^{(2)}$ empleada para la obtención de SHG mediante QPM.

Este método puede ser aplicado en semiconductores o en cristales ferroeléctricos, donde la inversión de la polarización espontánea genera un cambio en el signo del tensor $\chi^{(2)}$. Por tanto, la fabricación de patrones de dominios ferroeléctricos puede emplearse para obtener estructuras con una modulación dada del signo de $\chi^{(2)}$.

Veamos qué condiciones deben de cumplirse para que esta modulación periódica genere de manera eficiente conversión de frecuencias. En primer lugar, la modulación de una red unidimensional con periodo Λ puede representarse matemáticamente en el espacio de frecuencias mediante los vectores de red recíproca de orden m :

$$\vec{G}_m = \frac{2\pi m}{\Lambda} \quad (4.23)$$

Esta red, tiene asociados a su vez unos coeficientes de Fourier g_m , que describen la forma en la que varía el signo de $\chi^{(2)}$ a lo largo de un periodo Λ . De esta forma, la variación en el signo de los coeficientes no lineales como una serie de Fourier puede escribirse como:

$$d(z) = d_{\text{eff}} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} g_m e^{iG_m z} \quad (4.24)$$

Introduciendo esta función en el desarrollo de las ecuaciones acopladas, obtenemos que la variación de la onda generada a lo largo de la dirección de propagación puede expresarse como:

$$\frac{dA_2}{dz} = -\frac{i\omega A_1^2}{n_2 c} d_{\text{eff}} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} g_m e^{iG_m z} e^{i\Delta k z} = -\frac{i\omega A_1^2}{n_2 c} d_{\text{eff}} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} g_m e^{i(G_m + \Delta k)z} \quad (4.25)$$

De manera que, para que la señal de segundo armónico se genere eficientemente es necesario que esta ecuación tenga al menos algún término no oscilante, de forma que siempre crezca. Esto es, tiene que cumplirse la condición de quasi-ajuste de fases:

$$\Delta \vec{k} + \vec{G}_m = \Delta \vec{k}_Q = 0 \quad (4.26)$$

para alguno de los G_m en la serie. Sustituyendo el valor de G_m en la expresión anterior, obtenemos que el periodo necesario para que se cumpla la condición de QPM.

$$\Lambda = \frac{2\pi n}{\Delta k} = \frac{m\lambda}{2(n_{2\omega} - n_\omega)} \quad (4.27)$$

Que para orden $m = 1$ es dos veces la longitud de coherencia.

Considerando A_1 constante a lo largo de toda la longitud de interacción, podemos integrar la ecuación (4.25) y calcular que la intensidad de segundo armónico generado:

$$I_{2\omega} \propto d_Q^2 I_\omega^2 \left(\frac{L}{\lambda} \right)^2 \text{sinc}^2 \left(\frac{\Delta k_Q L}{2} \right) \quad (4.28)$$

donde $d_Q = d_{eff} g_m$ es el coeficiente no lineal de acoplamiento para el orden m que cumple la condición de ajuste de fases. Es decir, la eficiencia del proceso depende cuadráticamente con el coeficiente de Fourier asociado a la estructura, $|g_m|^2$.

En el caso particular de la estructura unidimensional de la Figura 4.6, donde el factor de llenado es 0.5, es decir, el signo de $\chi^{(2)}$ varía cada $\Lambda/2$, los coeficientes de Fourier g_m vienen dados por:

$$g_m = (2/\pi m) \sin(\pi m/2) \quad (4.29)$$

Y por tanto, la variación del signo de los coeficientes no lineales puede escribirse como una serie de Fourier de la forma:

$$d(z) = d_{eff} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} g_m e^{iG_m z} = 2d_{eff} \sum_{\substack{m=-\infty \\ m \neq 0}}^{+\infty} \frac{\sin(\pi m/2)}{\pi m} e^{iG_m z} \quad (4.30)$$

De esta manera, la intensidad de segundo armónico para una interacción a orden $m = 1$ se puede escribir como:

$$I_{2\omega} \propto \left(\frac{2}{\pi}\right)^2 d_{eff}^2 I_{\omega}^2 \left(\frac{L}{\lambda}\right)^2 \text{sinc}^2\left(\frac{\Delta k_Q L}{2}\right) \quad (4.31)$$

Comparando esta expresión con la ecuación (4.28), el valor del coeficiente no lineal de acoplamiento es $d_Q = (2/\pi)d_{eff}$. Para otro tipo de redes, el valor de d_Q es menor, ya que en esta estructura se obtiene QPM a lo largo de toda la longitud de interacción y el factor de llenado es 0.5 (que en este caso da lugar a la mayor eficiencia). Por tanto, dado que $d_Q < d_{eff}$ la generación de segundo armónico mediante QPM es ligeramente menos eficiente que por BPM, sin embargo la técnica de QPM es mucho más flexible al ser aplicable en todo el rango de longitudes de onda de transparencia del material. Además, puede emplearse en materiales poco birrefringentes y permite acceder a direcciones de generación que poseen coeficientes no lineales mayores que el BPM, compensando en cierta manera la menor eficiencia.

En la Figura 4.7 se muestra la intensidad de generación de segundo armónico frente a la longitud de interacción para el proceso BPM y procesos de QPM para el primer y tercer orden en una estructura con factor de llenado 0.5. Como puede

observarse, la eficiencia del proceso BPM es mayor que la de los procesos de QPM, mientras que a su vez, la eficiencia de los procesos de QPM se reduce con el orden de los mismos. El carácter ondulatorio de los procesos de QPM es debido a los términos oscilantes que no cumplen la condición de QPM.

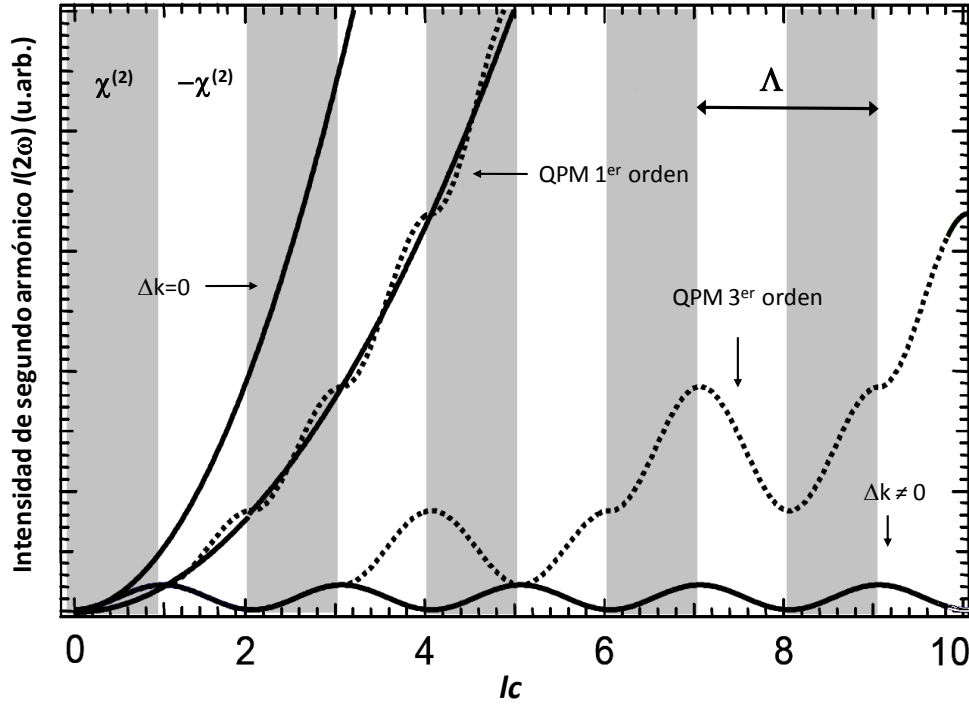


Figura 4.7. Intensidad de los procesos SHG obtenidos mediante BPM ($\Delta k = 0$), QPM a primer y tercer orden y sin ajuste de fases ($\Delta k \neq 0$) en función de la longitud de coherencia l_c . Las zonas claras y oscuras corresponden con zonas de signo de $\chi^{(2)}$ opuesto.

4.3.3 Cuasi-ajuste de fases en estructuras bidimensionales

Hasta el momento hemos considerado estructuras en las que la modulación del signo del coeficiente no lineal se producía en una dirección del material no lineal. Por esta razón, este tipo de estructuras se denomina generalmente estructuras $\chi^{(2)}$ unidimensionales (1D).

En 1998 V. Berger extiende el estudio del QPM a estructuras bidimensionales (2D), es decir, la modulación $\chi^{(2)}$ se produce en dos direcciones espaciales del material, y propone simultáneamente el concepto de cristal fotónico no lineal (2DNLPC, *Two Dimensional Nonlinear Photonic Crystal*) [Berger 1998]. Desde entonces, el concepto de “2DNLPC ha sido adoptado por la comunidad científica para referirse a estructuras en las que se produce una modulación en el signo de $\chi^{(2)}$ a lo largo de al menos una

dirección espacial. Conviene aclarar, que la denominación de cristal fotónico no lineal no significa que exista una modulación en el valor del índice de refracción.

Un ejemplo sencillo de un 2DNLPC consiste en una red cuadrada como la que se muestra en la Figura 4.8. Como se observa, esta estructura puede soportar distintas periodicidades, de manera que es posible acceder simultáneamente a diferentes procesos sintonizables de conversión de frecuencias en una misma estructura. Además, es posible generar nuevas frecuencias mediante procesos de mezcla de ondas no colineales, lo que permite el empleo de diferentes geometrías de bombeo. La versatilidad de los 2DNLPC para la generación de diferentes procesos no lineales muestra el potencial que tienen estas estructuras para ser integradas en dispositivos compactos multifuncionales.

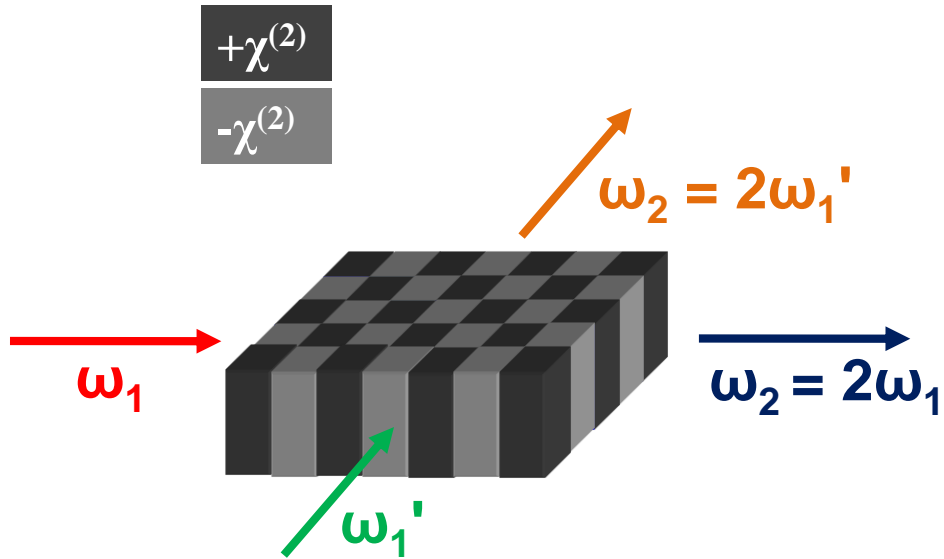


Figura 4.8. Cristal fotónico no lineal bidimensional capaz de generar procesos de conversión de frecuencias en distintas direcciones y frecuencias.

Para obtener una visión más completa de la capacidad que poseen las estructuras 2DNLPC para operar como dispositivos conversores de frecuencia multidireccionales mediante procesos no lineales, es conveniente abordar los procesos de conversión de frecuencias desde un punto de vista vectorial.

En el caso de una estructura bidimensional, podemos expresar el conjunto de vectores de red recíproca \vec{G}_{mn} en función de los vectores base de la red recíproca \vec{b}_1 y \vec{b}_2 , como:

$$\vec{G}_{mn} = m\vec{b}_1 + n\vec{b}_2 \quad (4.32)$$

donde los coeficientes m y n son números enteros y los vectores \vec{b}_1 y \vec{b}_2 se definen a partir de los vectores de la red real \vec{a}_1 y \vec{a}_2 según [Kitel 1995]:

$$b_i \cdot a_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (4.33)$$

Al igual que en el caso 1D, los vectores \vec{G}_{mn} tienen asociados unos coeficientes de Fourier g_{mn} , y la variación de los coeficientes no lineales a lo largo de la dirección de propagación z puede escribirse como:

$$d(z) = d_{eff} \sum_{m,n=-\infty}^{+\infty} g_{mn} e^{i\vec{G}_{mn}z} \quad (4.34)$$

Introduciendo esta expresión en las ecuaciones acopladas, se obtiene:

$$\frac{dA_2}{dz} = -\frac{i\omega A_1^2}{n_2 c} d_{eff} \sum_{m,n=-\infty}^{+\infty} g_{mn} e^{i(\vec{G}_{mn} + \Delta\vec{k})z} \quad (4.35)$$

A partir de la cual puede extraerse la ley de conservación del momento para 2DNLPC [Berger 1998, Arie2007]:

$$\Delta\vec{k}_Q = \Delta\vec{k} + \vec{G}_{mn} = \vec{k}_{2\omega} - 2\vec{k}_\omega - \vec{G}_{mn} = 0 \quad (4.36)$$

El proceso de SHG mediante QPM 2D es similar al caso 1D, la modulación de la red compensa el desfase entre las ondas \vec{k}_ω y $\vec{k}_{2\omega}$. La diferencia estriba en la multidireccionalidad de los vectores recíprocos \vec{G}_{mn} , lo que permite albergar simultáneamente múltiples procesos en diferentes direcciones y frecuencias, todo en una misma estructura. La Figura 4.9 (a) muestra distintos procesos de SHG mediante varios órdenes diferentes de los vectores de red recíproca \vec{G}_{mn} .

El esquema vectorial de un proceso no colineal general se muestra en la Figura 4.9 (b). En él es posible apreciar como la condición de QPM depende del ángulo φ entre el vector fundamental k_ω y el vector de la red recíproca G_{mn} . La ecuación (4.36) puede reescribirse como:

$$\frac{\lambda_{2\omega}}{n_{2\omega}} = \frac{2\pi}{|G_{mn}|} \sqrt{\left(1 - \frac{n_\omega}{n_{2\omega}}\right)^2 + 4 \frac{n_\omega}{n_{2\omega}} \sin^2 \theta} \quad (4.37)$$

donde θ es el ángulo entre los vectores de onda del haz fundamental y del haz generado. Esta expresión se denomina ley de difracción *Bragg* no lineal (NLBD, “*Non Linear Bragg Diffraction*”) [Berger 1998]:

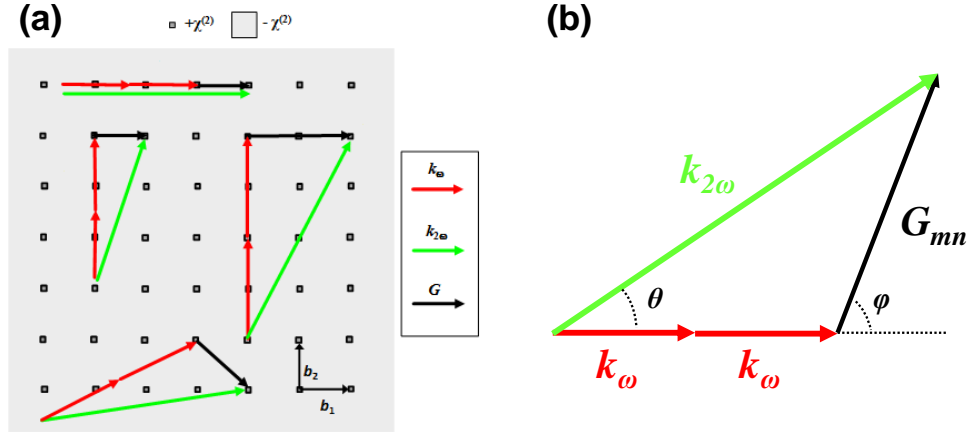


Figura 4.9 (a) Espacio recíproco de un NLPC con red rectangular capaz de soportar distintos procesos de SHG mediante QPM. (b) Esquema vectorial de un proceso de SHG en el que se ilustra la conservación del momento de los vectores involucrados en él.

De manera intuitiva, esta expresión proporciona la dirección en la que se produce *scattering* resonante (o interferencia constructiva) para la onda $\vec{k}_{2\omega}$. Esta onda, que ha sido generada a partir de la polarización inducida en el material por la incidencia de una onda plana con vector de onda \vec{k}_{ω} , se propaga en el material no lineal con una distribución bidimensional de $\chi^{(2)}$. En su propagación por el medio no lineal, se produce un incremento de la señal de segundo armónico en las direcciones en las que la periodicidad de la estructura es la adecuada, de forma similar a como se produce interferencia constructiva entre los planos interatómicos de un cristal en un experimento de rayos X. Así, la ecuación anterior constituye una generalización de la ley de *Bragg* al caso no lineal y como se puede comprobar, si el medio es no dispersivo ($n_{\omega} = n_{2\omega}$) la expresión (4.37) se reduce al caso bien conocido de la ley de *Bragg* lineal, según la cual:

$$\lambda = \frac{4\pi}{|G|} \sin \theta = 2d \sin \theta \quad (4.38)$$

Donde d es la distancia entre dos planos de centros de *scattering* o átomos.

En el caso de la ley de *Bragg* no lineal, los centros de *scattering* están constituidos por los dipolos oscilantes alternos (dominios ferroeléctricos con P_s alterna) presentes en el material estructurado. Como es esperable, para que la condición de interferencia sea constructiva en una determinada dirección del material, se han de cumplir ciertos requerimientos en la periodicidad de la distribución de los dipolos oscilantes alternos.

La ecuación (4.37) describe por tanto la generación de segundo armónico en un 2DNLPC para una longitud de onda dada, donde la posibilidad de obtener SHG multidireccional y multi-frecuencia estriba en el hecho de que los vectores de red recíproca \vec{G}_{mn} se disponen en todas las direcciones del plano. Al contrario que en el caso unidimensional, donde la red únicamente poseía un periodo y los vectores de red recíproca son todos proporcionales.

Se puede comprobar que, la intensidad de la onda de segundo armónico generada en un 2DNLPC posee la misma dependencia que para una estructura 1D. Es decir, posee una dependencia cuadrática con la longitud de interacción, la intensidad de bombeo, y el coeficiente no lineal de acoplamiento $d_Q = d_{eff} g_{mn}$, donde g_{mn} es el coeficiente de Fourier a orden (m,n) . Es decir, la eficiencia de conversión de cada proceso es proporcional al cuadrado del coeficiente de Fourier $|g_{mn}|^2$, de manera que depende del periodo de la red y de la forma de la red y del motivo.

Para obtener los coeficientes de Fourier g_{mn} , veamos primero como definir una red bidimensional compuesta por un conjunto de motivos con una cierta geometría. Si tenemos en cuenta que una red bidimensional cualquiera se define por dos vectores primitivos \vec{a}_1 y \vec{a}_2 , dicha red puede por tanto representarse por un conjunto de deltas de *Dirac* posicionadas en los puntos de red, es decir, matemáticamente puede expresarse como:

$$u(\vec{r}) = \sum_{m,n} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{mn}) = \sum_{m,n} \delta(\vec{r} - m\vec{a}_1 - n\vec{a}_2) \quad (4.39)$$

De esta manera, la expresión matemática que representa un 2DNLPC se puede obtener mediante la convolución de todos los puntos de la red con el motivo utilizado para el 2DNLPC. A modo de ejemplo, en la Figura 4.10 (a, b) se muestra la

convolución de un motivo rectangular o hexagonal con una red 1D o 2D, respectivamente. En ambos casos, el motivo se sitúa en el centro de los puntos de la red. El signo de los coeficientes no lineales en los motivos es opuesto con respecto al signo del fondo. La variación del signo se representa mediante la función $s(\vec{r})$, la cual toma valores 1 y -1 según el signo de $\chi^{(2)}$. Por último, el área de la red no es infinita, por ello, esta se delimita por un rectángulo de área $a(\vec{r})$. De esta manera, las componentes cartesianas del tensor $\chi^{(2)}$ en función de la posición en un 2DNLPC pueden ser expresadas como:

$$g(\vec{r}) = a(\vec{r}) \times (u(\vec{r}) \otimes s(\vec{r})) \quad (4.40)$$

Donde \otimes es el operador de convolución.

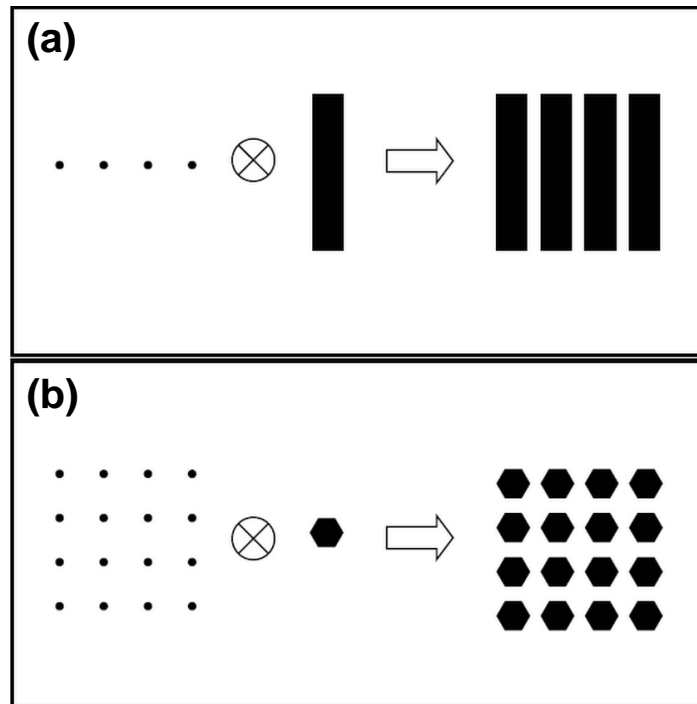


Figura 4.10. Ejemplos de convolución para (a) una red 1D de rectángulos, (b) una red 2D cuadrada compuesta por hexágonos regulares [Ferraro 2009].

Ahora bien, los coeficientes de Fourier de la red se obtienen mediante la transformada de Fourier bidimensional de $g(\vec{r})$:

$$G(\vec{f}) = U(\vec{f}) \otimes A(\vec{f}) \times S(\vec{f}) \quad (4.41)$$

Donde $A(\vec{f})$ y $S(\vec{f})$ son la transformada de Fourier de la función de área y del motivo, respectivamente. $S(\vec{f})$ se puede calcular analíticamente para algunos motivos

específicos [Arie 2007]. Por su parte, $U(f)$ es la transformada de Fourier de bidimensional de la red en el espacio real $u(\vec{r})$:

$$U(f) = \frac{1}{A_{UC}} \sum_{m,n} \delta\left(\vec{f} - \frac{m\vec{b}_1}{2\pi} - \frac{n\vec{b}_2}{2\pi}\right) = \frac{(2\pi)^2}{A_{UC}} \sum_{m,n} \delta(\vec{G} - \vec{G}_{mn}) \quad (4.42)$$

Donde A_{UC} es el área de la celda unidad, \vec{f} es la frecuencia espacial, y $\vec{G} = 2\pi\vec{f}$. Por tanto, para un área finita, $G(\vec{f})$ consiste en una serie de deltas de Dirac localizadas en los puntos de la red recíproca \vec{G}_{mn} . De esta manera, a partir de la expresión (4.41) los coeficientes de Fourier pueden tomar la siguiente forma [Ferraro 2009]:

$$g_{mn} = \frac{1}{A_{UC}} S\left(\frac{\vec{G}_{mn}}{2\pi}\right) \quad (4.43)$$

Por tanto, la eficiencia de conversión en un 2DNLPC viene determinado por los efectos de la red no lineal, del motivo utilizado en dicha red, y de los órdenes m y n utilizados para obtener QPM en el proceso no lineal.

La transformada de Fourier de varios tipos de motivos (rectangulares, circulares, triangulares y hexagonales) puede encontrarse en la referencia [Ferraro 2009]. Por ejemplo, para una red cuadrada con motivos hexagonales, los vectores de red recíproca \vec{G}_{mn} toman la forma:

$$\vec{G}_{mn} = \frac{2\pi}{\Lambda} (m, n) \quad (4.44)$$

Y la transformada de Fourier de un motivo hexagonal $S(\vec{f})$, puede escribirse como:

$$\begin{aligned} S(\vec{f}) = & d^2 \sqrt{3} \operatorname{sinc}(f_x d) \operatorname{sinc}(f_y d \sqrt{3}) + \frac{3d^2 f_x}{2f_y} \operatorname{sinc}\left(\frac{d}{2} f_x\right) \operatorname{sinc}\left(\frac{3d}{2} f_x\right) \\ & - \frac{d}{2f_y} \left\{ \operatorname{sinc}\left[\frac{d}{2} (f_x + f_y \sqrt{3})\right] \sin\left[\frac{\pi d \sqrt{3}}{2} (f_x \sqrt{3} - f_y)\right] \right. \\ & \left. + \operatorname{sinc}\left[\frac{d}{2} (f_x - f_y \sqrt{3})\right] \sin\left[\frac{\pi d \sqrt{3}}{2} (f_x \sqrt{3} + f_y)\right] \right\} \end{aligned} \quad (4.45)$$

Realizando el mismo procedimiento pueden obtenerse los coeficientes de Fourier para una red unidimensional.

4.4 Procesos de generación de segundo armónico en 2DNLPC

La generación de segundo armónico en las estructuras 2D de dominios ferroeléctricos puede obtenerse mediante dos configuraciones de bombeo diferentes:

i. Generación de segundo armónico coplanar

En esta geometría, el haz de bombeo se propaga perpendicular a la polarización espontánea. Las direcciones de propagación de las ondas generada y fundamental se encuentran contenidas en el mismo plano que define la modulación del signo de $\chi^{(2)}$. Por tanto, el típico patrón no lineal que se obtiene en esta geometría, este consiste en una serie de puntos discretos contenidos en una línea imaginaria. La Figura 4.11 (a) muestra un esquema vectorial de varios procesos de SHG. Como se observa, el ángulo entre la dirección de propagación del haz fundamental y los vectores de red recíproca varía para cada orden (m,n) de la red.

ii. Generación de segundo armónico no coplanar

En esta geometría, el haz de bombeo se propaga paralelo a la polarización espontánea. Es decir, el conjunto completo de vectores recíprocos \vec{G}_{mn} está contenido en el plano perpendicular a la dirección de propagación del haz fundamental, de manera que \vec{k}_ω y \vec{G}_{mn} son perpendiculares (Figura 4.11 (b)). Por tanto, \vec{k}_ω y $\vec{k}_{2\omega}$ han de formar necesariamente un cierto ángulo θ .

En concreto, nos centraremos en esta segunda geometría de bombeo. La generación de procesos no lineales en configuración no coplanar es particularmente interesante debido a la posibilidad de generar haces cónicos de manera sintonizable y otros procesos de conversión de frecuencias separados espacial y angularmente.

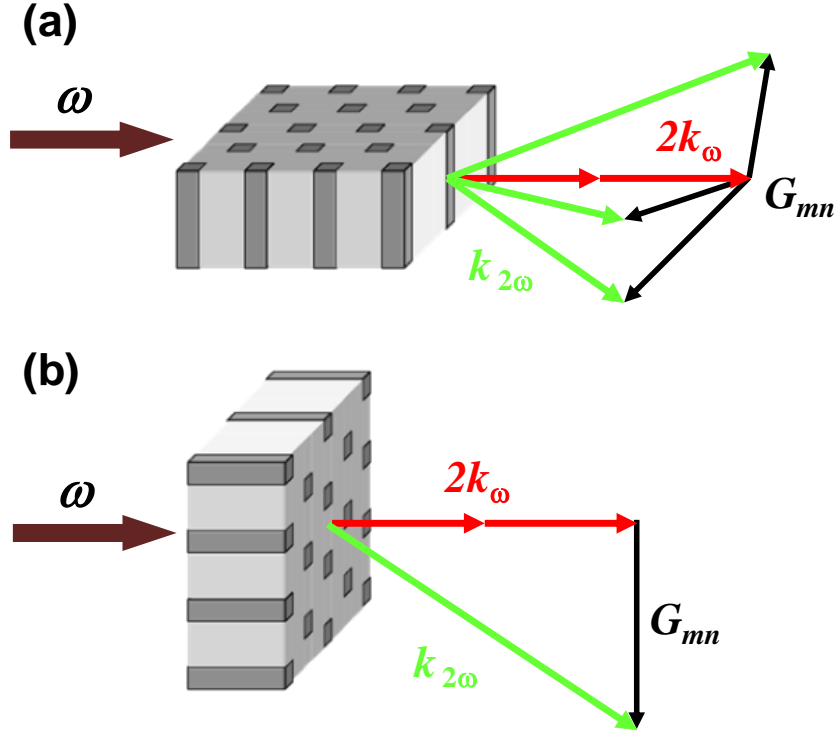


Figura 4.11. Esquema vectorial de un proceso de SHG cuando la dirección de bombeo es (a) perpendicular a la polarización espontánea, (b) paralela a la polarización espontánea.

En este caso particular podemos descomponer la condición de ajuste de fase de la expresión (4.36) en una componente longitudinal (paralela a k_{ω}) y otra transversal (perpendicular a k_{ω}) dadas por:

$$\text{Longitudinal:} \quad k_{2\omega} \cos \theta = 2k_{\omega} \quad (4.46)$$

$$\text{Transversal:} \quad k_{2\omega} \sin \alpha_{mn} = G_{mn} \quad (4.47)$$

Donde θ y α_{mn} son los ángulos que forman los vectores de onda de las ondas fundamental y generada para el ajuste de fases longitudinal y transversal, respectivamente. Los subíndices m y n representan los órdenes de la interacción con los vectores de red recíproca G_{mn} . De esta forma, dependiendo de si la condición de ajuste de fases longitudinal, transversal, o ambas son satisfechas, se pueden obtener hasta tres procesos de generación de segundo armónico independientes: difracción *Bragg* no lineal, generación de segundo armónico *Cerenkov*, y difracción *Raman-Nath* no lineal. A continuación se hace un breve inciso sobre cada uno de ellos.

4.4.1 SHG por difracción *Bragg* no lineal

El proceso de difracción *Bragg* no lineal puede ser obtenido cuando se satisfacen simultáneamente las condiciones de ajuste de fases longitudinal y transversal. En este sentido, el periodo necesario para generar procesos de difracción *Bragg* no lineal en una red cuadrada a orden (m,n) puede calcularse como:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2} \sqrt{m^2 + n^2} (n_{2\omega}^2 - n_{\omega}^2)^{-1/2} \quad (4.48)$$

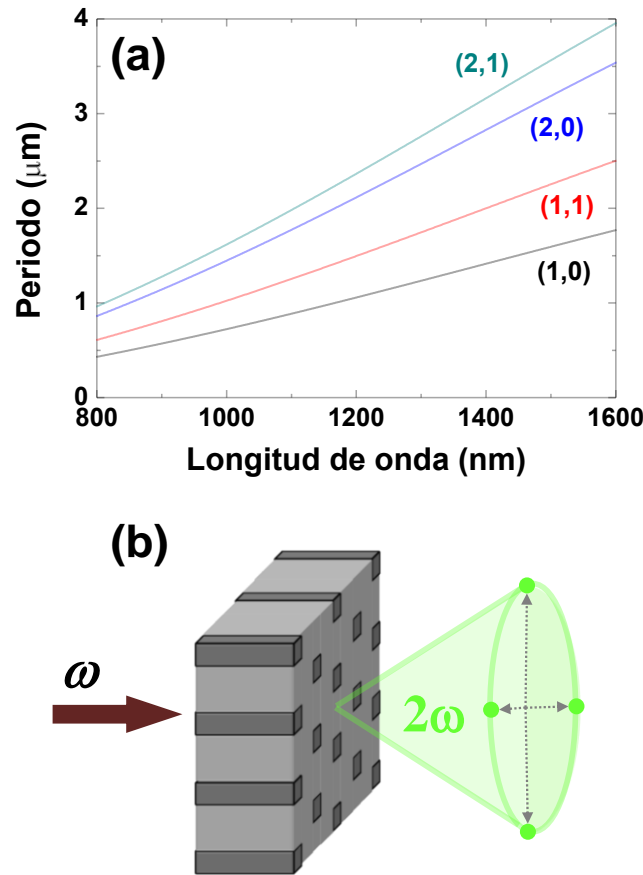


Figura 4.12 (a) Periodo de la red no lineal en función de la longitud de onda del haz fundamental para distintos órdenes del proceso SHG *Bragg* en LiNbO_3 . (b) Esquema de un patrón no lineal obtenido mediante difracción *Bragg* no lineal para el orden de interacción (1,0).

La Figura 4.12 (a) muestra el periodo de red necesario para la generación *Bragg* en función de la longitud de onda para distintos órdenes (m,n) de interacción en LiNbO_3 . Como se observa, es necesario el empleo de redes con periodos de $\sim 1 \mu\text{m}$ para obtener eficientemente generación de segundo armónico *Bragg* con interacciones a órdenes bajos. De hecho, no existen muchos trabajos referentes a la generación de procesos de difracción *Bragg* no lineal, y la mayoría de ellos emplean interacciones de

alto orden [Saltiel 2008, Saltiel, Neshev 2009]. Sin embargo, este proceso despierta un gran interés debido a que la eficiencia de conversión es varios órdenes superior a la que se puede alcanzar mediante los procesos *Cerenkov* o *Raman-Nath*.

Por último, debido a la fuerte dependencia de este proceso con el periodo y la forma de la estructura el patrón no lineal resultante consiste en puntos discretos distribuidos simétricamente. La Figura 4.12 (b) muestra esquemáticamente un típico patrón no lineal que se obtiene mediante la generación de segundo armónico a través de un proceso de difracción *Bragg* no lineal. La distribución simétrica es debida a la presencia en la red de vectores de red recíproca equivalentes, por ejemplo $\vec{G}_{m,n}$ y $\vec{G}_{m,-n}$.

4.4.2 Cerenkov SHG

El proceso de conversión de frecuencias *Cerenkov* SHG (CSHG) es aquel en el que solo se cumple la condición de ajuste de fases longitudinal ($k_{2\omega} \cos \theta = 2k_{\omega}$). De forma que los vectores de onda del haz fundamental y generado forman necesariamente un ángulo θ , definido por la relación de dispersión:

$$\cos \theta = \frac{n_{\omega}}{n_{2\omega}} = \frac{v_{2\omega}}{v_{\omega}} \quad (4.49)$$

Este proceso recibe su nombre por la analogía con el efecto *Cerenkov*. Este se produce cuando una partícula cargada eléctricamente viaja a mayor velocidad que la luz en un medio emitiendo radiación de forma cónica a un ángulo $\cos \theta = v_l / v_p$, donde v_l y v_p son las velocidades de la luz en el medio y de la partícula, respectivamente.

La Figura 4.13 (a, b) representa esquemáticamente la generación de segundo armónico mediante CSHG, y un diagrama vectorial con los vectores involucrados en el proceso, respectivamente. Dado que la condición de ajuste de fases longitudinal no depende de los vectores de red recíproca \vec{G}_{mn} involucrados, todas las direcciones perpendiculares a la dirección de propagación son igualmente eficientes, por lo que se genera un cono de luz a una frecuencia 2ω . Además, por la misma razón, es posible obtener conversión de frecuencias tipo *Cerenkov* de manera sintonizable en un amplio rango de frecuencias, ya que la única restricción para la generación viene determinada

por la dispersión del material. Es por ello, que la generación Cerenkov es una excelente manera de obtener haces de luz cónicos en todo el rango óptico de frecuencias.

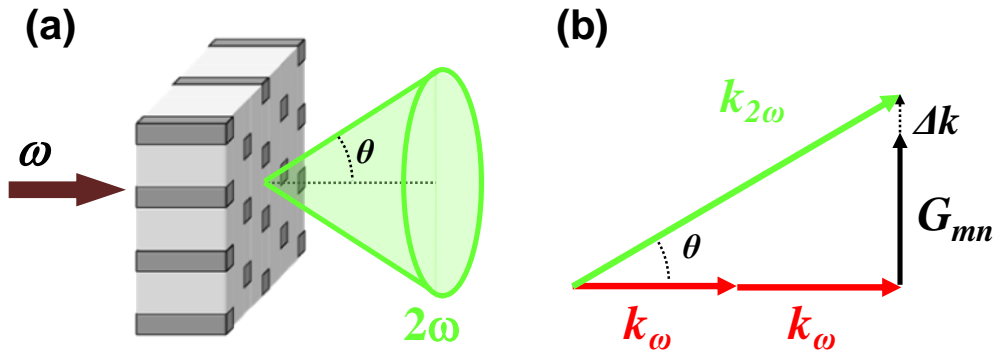


Figura 4.13 (a) Esquema representativo de un proceso CSHG, el cono de SH se propaga formando un ángulo θ con la dirección de propagación del haz fundamental. (b) Esquema vectorial de un proceso CSHG, la condición de ajuste de fases longitudinal es satisfecha, mientras que la condición de ajuste de fases transversal tiene un pequeño desfase Δk .

Es importante mencionar que si bien la generación de segundo armónico *Cerenkov* podría observarse en cristales no lineales sin ningún tipo de modulación en el signo de $\chi^{(2)}$, la presencia de un 2DNLPC favorece la observación de este proceso. Por un lado, en un 2DNLPC el desfase en la dirección transversal será siempre menor que sin ningún tipo de modulación, por tanto, si la longitud de interacción es pequeña el producto $L \cdot \Delta k$ es muy próximo a cero, y en consecuencia la eficiencia de conversión es cercana al máximo. Asimismo, se ha demostrado que el valor de los coeficientes no lineales sufre un fuerte incremento en las paredes de dominio, incrementando aún más la eficiencia de conversión. De hecho, se ha demostrado la generación de segundo armónico mediante procesos *Cerenkov* en una única pared de dominio [Deng 2010]. Asimismo, se ha reportado la obtención procesos de conversión de frecuencias *Cerenkov* en medios no lineales en volumen con estructuras ordenadas y desordenadas, así como en guías de onda [Tunyagui 2003, Molina 2008, Saltiel2009, Tien 1970, Hayata 1990, Li1990].

La generación de radiación en forma de haces cónicos despierta gran interés en distintas áreas de la fotónica, ya que puede tener diversas aplicaciones como: el control de la luz a través de prismas no lineales, microscopía de alta resolución, o en óptica cuántica [Ellenbogen 2008, Sheng 2010, Rossi 2009]. Además, y como se demostrará en el capítulo 7, la generación de segundo armónico mediante *Cerenkov* puede ser empleada para extraer información sobre la simetría de los distintos materiales.

4.4.3 SHG por difracción *Raman-Nath* no lineal

La difracción *Raman-Nath* no lineal (RN) corresponde al caso en el cual únicamente se satisface la condición de ajuste de fases transversal ($k_{2\omega} \sin \alpha_{mn} = G_{mn}$). La Figura 4.14 (a) muestra vectorialmente varias condiciones de ajuste de fase *Raman-Nath* no lineal para diferentes órdenes de interacción (m,n). Este proceso depende fuertemente tanto de la forma como de la periodicidad de la red no lineal. De hecho, las direcciones en las que se propagan los haces generados dependen, además de la dispersión del material, de los vectores de red recíproca \vec{G}_{mn} involucrados. Consecuentemente, el patrón no lineal que se obtiene consiste en conjuntos de puntos discretos simétricamente distribuidos correspondientes a los distintos órdenes (m,n) involucrados (ver Figura 4.14 (b)). El ángulo de propagación para un orden de interacción (m,n) dado, varía en función de la longitud de onda, siendo este un proceso sintonizable en un extenso rango espectral.

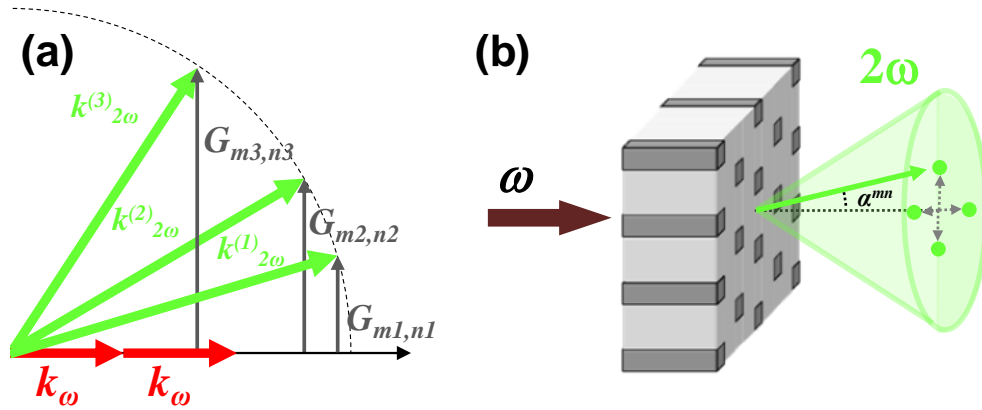


Figura 4.14 (a) Esquema vectorial del proceso SHG mediante RN para varios vectores de red recíproca. (b) Esquema de un patrón no lineal obtenido mediante difracción *Raman-Nath* no lineal para el orden de interacción (1,0).

La eficiencia de conversión de los procesos *Raman-Nath*, es varios órdenes de magnitud menor que en el caso de los procesos de difracción *Bragg* no lineal. Sin embargo, gracias al incremento de la eficiencia de conversión en las paredes de dominio es posible observar este proceso en estructuras no lineales con redes 1D y 2D. Aun así, mientras que la generación de segundo armónico mediante procesos *Cerenkov* puede obtenerse en todo tipo de estructuras, con arreglos ordenados o desordenados, es necesario emplear estructuras muy ordenadas en las que la longitud de interacción sea pequeña para acceder a procesos de difracción *Raman-Nath* no lineal. Es por ello, que la observación de segundo armónico a través de procesos de difracción *Raman-Nath* no

lineal es más complicada que a través de procesos *Cerenkov*, ya que este último puede obtenerse en todo tipo de estructuras, con arreglos ordenados o desordenados.

4.5 Generación de tercer armónico

Como se comentó al principio de este capítulo, el proceso de segundo armónico es en general el más eficiente, y por tanto, el más sencillo de obtener. Sin embargo, en determinadas circunstancias es posible generar procesos de mayor orden, que incluso pueden coexistir de manera simultánea con los procesos a segundo orden.

Este apartado está dedicado a la generación de tercer armónico mediante dos tipos de procesos:

- i. Generación directa de tercer armónico vía $\chi^{(3)}$. Este proceso se obtiene mediante interacciones no lineales cúbicas, de forma que tres fotones de frecuencia ω se recombinan para generar un fotón de frecuencia 3ω .
- ii. Generación de tercer armónico mediante cascada de procesos cuadráticos. En este caso, la generación de tercer armónico se obtiene mediante dos procesos consecutivos. En primer lugar, un procesos de generación de segundo armónico genera una onda oscilando a frecuencia 2ω ; seguidamente, un segundo proceso de suma de frecuencias entre la onda de segundo armónico (frecuencia 2ω), y el haz fundamental (frecuencia ω) genera un campo de tercer armónico oscilando a frecuencia 3ω .

Ambos procesos pueden coexistir simultáneamente, siempre que los coeficientes no lineales de segundo y tercer orden involucrados en ambas interacciones sean no nulos. Sin embargo, cabe recordar la diferencia entre los valores de los coeficientes no lineales de segundo y tercer orden, donde la relación entre los valores de la matriz $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ es aproximadamente $|\chi^{(3)} / \chi^{(2)}| \approx 10^{-7}$. Es por ello, que en general la generación de tercer armónico mediante cascada de procesos vía $\chi^{(2)}$, a pesar de constar de dos procesos combinados, es más eficiente que la generación directa de THG vía $\chi^{(3)}$. Las eficiencias de generación de tercer armónico via $\chi^{(3)}$ reportadas hasta la fecha son del

orden del 5 % [Feve 2000, Gravier 2006], mientras que a través de procesos en cascada pueden ser cercanas al 50% [Li 2006].

4.5.1 Generación de tercer armónico vía $\chi^{(3)}$

El formalismo matemático que sigue es similar al realizado en la generación de segundo armónico, considerando $\chi^{(3)}$ en lugar de $\chi^{(2)}$. En este caso, un campo E_1 oscilando a frecuencia ω interacciona con el medio no lineal, de forma que se genera un campo E_3 oscilando al triple de frecuencia 3ω . Por tanto, la solución de la ecuación de ondas se puede escribir de la siguiente manera:

$$\frac{dA_3}{dz} = -\frac{3i\chi_{eff}^{(3)}\omega A_1^3}{n_2c} e^{i\Delta kz} \quad (4.50)$$

donde $\chi_{eff}^{(3)}$ son los coeficientes no lineales efectivos de tercer orden, y $\Delta k = 3k_1 - k_2$.

De esta forma, si consideramos A_1 constante a lo largo de toda la longitud de interacción, podemos integrar la expresión anterior y obtener la expresión para la intensidad de tercer armónico:

$$I_{3\omega} \propto (\chi_{eff}^{(3)})^2 I_{\omega}^3 \left(\frac{L}{\lambda}\right)^2 \text{sinc}^2\left(\frac{L}{L_c}\right) \quad (4.51)$$

Esta expresión es muy similar a la del proceso SHG, salvo que, en este caso la intensidad de la señal de tercer armónico depende cúbicamente con la intensidad del haz fundamental. Sin embargo, la dependencia sigue siendo cuadrática con la longitud de interacción y con los coeficientes no lineales efectivos.

A diferencia de la generación de segundo armónico, en los procesos de THG intervienen hasta cuatro fotones, por lo que existe un mayor número de estados de polarización posibles mediante los que se pueden satisfacer las condiciones de ajuste. En concreto, las posibles condiciones de ajuste de fases birrefringentes son tres. Se pueden definir como:

$$\text{Tipo I (sss-f)} \quad n_{3\omega}^f = n_{\omega}^s \quad (4.52)$$

$$\text{Tipo II (ssf-f)} \quad 3n_{2\omega}^f = 2n_{\omega}^s + n_{\omega}^f \quad (4.53)$$

$$\text{Tipo III (sff-f)} \quad 3n_{2\omega}^f = n_{\omega}^s + 2n_{\omega}^f \quad (4.54)$$

De igual manera que para el proceso SHG, los valores de los índices de refracción dependen (al menos uno de ellos) de la dirección en la que se propaguen las ondas, y de la frecuencia de las ondas fundamental y generada. Por tanto, para cada uno de los procesos existe un conjunto de frecuencias y direcciones para los que se cumple la condición de BPM.

4.5.2 Generación de tercer armónico mediante cascada de procesos $\chi^{(2)}$

Otra forma de generar tercer armónico consiste en la conversión consecutiva de frecuencias mediante varios procesos encadenados vía $\chi^{(2)}$. Para ilustrar este fenómeno, la Figura 4.15 representa vectorialmente la obtención de tercer armónico mediante dos procesos en cascada: inicialmente, se genera segundo armónico 2ω colineal, y a continuación, se genera tercer armónico 3ω a través de la suma de frecuencias del segundo armónico generado 2ω con el haz fundamental ω .

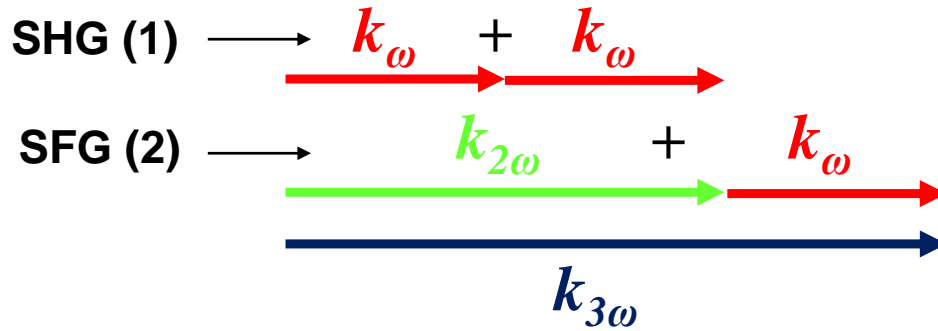


Figura 4.15. Esquema vectorial de un proceso THG mediante cascada de dos procesos, primero un proceso SHG genera una onda a frecuencia 2ω , y acto seguido un segundo proceso de suma de frecuencias entre esta onda y la onda fundamental genera una onda a frecuencia 3ω .

Para que la generación de tercer armónico se produzca de manera eficiente es necesario que ambos procesos, SHG y SFG, satisfagan las condiciones de ajuste de fase. Es decir, deben cumplirse de manera simultánea:

$$\begin{aligned} SHG(1) \quad \Delta \vec{k} &= 2\vec{k}_1 - \vec{k}_2 = 0 \\ SFG(2) \quad \Delta \vec{k}' &= \vec{k}_3 - \vec{k}_2 - \vec{k}_1 = 0 \end{aligned} \tag{4.55}$$

Dado que el ángulo de ajuste de fases es distinto para ambos procesos, estas dos expresiones no pueden ser satisfechas simultáneamente en un único cristal a través de BPM. Tampoco es posible generar eficientemente ambos procesos en una red no lineal

1D con un único periodo, ya que ambas condiciones requieren de periodos de red diferentes. Es por ello, que por lo general se emplean o bien dos cristales orientados en ángulos distintos para obtener BPM para ambos procesos, o bien, redes no lineales 1D con elaborados diseños conteniendo diferentes modulaciones.

En este sentido, el empleo de estructuras no lineales bidimensionales se presenta como una alternativa compacta y eficiente para satisfacer de manera simultánea las condiciones de ajuste de fase de ambos procesos. Recordemos que debido a la multitud de vectores de red recíproca accesibles es posible satisfacer de manera simultánea las condiciones de ajuste de fase para múltiples procesos utilizando un único cristal. Además, mientras que los dos primeros métodos se encuentran limitados a una única frecuencia de bombeo, el empleo de un 2DNLPC permite, por el mismo motivo, la generación de tercer armónico en un amplio rango de frecuencias en las cuales ambos procesos satisfacen las condiciones de ajuste de fase.

Por otro lado, la generación de tercer armónico mediante cascada de procesos puede obtenerse, al igual que en el caso de SHG, en distintas geometrías de bombeo en un 2DNLPC. De esta forma, cuando el haz fundamental se propaga paralelo al eje ferroeléctrico, es posible distinguir los mismos tres procesos de THG: difracción *Bragg* no lineal, procesos *Cerenkov*, y difracción *Raman-Nath* no lineal [Sheng 2011, Sheng, Wang 2011].

Por último, la generación en cascada de i cuadráticos puede extenderse a un mayor número de interacciones, de esta manera es posible acceder a armónicos de mayor orden u otro tipo de procesos. Este tipo de interacciones serán descritas con mayor detalle en el capítulo 7 de esta tesis.

4.6 Otras consideraciones en los procesos de conversión de frecuencias

En este apartado se describen dos aspectos que han de tenerse en cuenta a la hora de obtener los distintos fenómenos no lineales: la birrefringencia óptica y el posible desorden que pueden tener los 2DNLPC.

4.5.1 Birrefringencia óptica. Cristales uniáxicos y biáxicos

Los tres materiales empleados para la realización de esta tesis presentan birrefringencia óptica, lo que quiere decir que la luz se puede propagar en dos polarizaciones perpendiculares *fast* y *slow*. De esta forma, tanto la onda fundamental como la generada pueden desdoblarse en dos ondas, cada una de las cuales se desplaza a distinta velocidad. Este hecho ha quedado patente anteriormente, cuando se describían las condiciones de ajuste de fase birrefringente para los procesos SHG y THG, en cuyo caso se pueden obtener dos condiciones de ajuste de fase para el proceso SHG y tres para THG.

De la misma manera, en el caso de procesos de QPM, pueden existir varias condiciones de ajuste de fase para un mismo fenómeno. En general, para un proceso de generación de segundo armónico en cristales birrefringentes pueden existir hasta seis condiciones de ajuste de fase distintas, que se pueden escribir simbólicamente como: *ff-f*, *ff-s*, *fs-f*, *fs-s*, *ss-f* y *ss-s*, donde las dos primeras letras denotan la polarización de bombeo y la tercera la polarización de la onda generada, y *f* y *s* representan la polarización rápida y lenta. Además, hay que tener en cuenta que en general, ambos índices de refracción dependen de la dirección de propagación, por lo que cada geometría de bombeo puede presentar condiciones de ajuste de fase ligeramente diferentes. En general, el número total de procesos que es posible obtener se encuentra limitado por las condiciones particulares de simetría tanto del material como de la geometría de bombeo.

Así, por ejemplo, los procesos de generación *Cerenkov* pueden presentar diferentes estados de polarización, siendo habitual la generación de conos concéntricos que se propagan a distintos ángulos debido a los diferentes índices de refracción involucrados [Saltiel 2009].

4.5.2 Patrones ordenados y desordenados

En el análisis teórico que se ha desarrollado durante este capítulo se ha supuesto que las estructuras utilizadas, tanto unidimensionales como bidimensionales poseían una periodicidad perfecta y no contenían errores. Sin embargo, en la práctica la fabricación patrones de dominios ferroeléctricos alternos no es perfecta. Aun haciendo uso de los parámetros adecuados para la fabricación de patrones bidimensionales de

distintos tamaños, el tamaño y periodicidad de la estructura puede variar en torno a un 5-10%.

Por otro lado, las estructuras de dominios alternos que aparecen de forma natural en los cristales de SBN poseen un gran desorden, ya que su estructura es aperiódica, y el tamaño de los dominios varía desde 1 a 10 μm (aproximadamente).

Estas imperfecciones, son responsables de una disminución en la eficiencia de los procesos, sin embargo, permiten obtener procesos de manera sintonizable en un amplio rango de frecuencias y direcciones. La eficiencia normalizada media para este tipo de estructuras puede escribirse como [Fejer 1992]:

$$\langle \hat{\eta} \rangle = 2D^{-2} \{ F^2 - S^2 + SD + e^{-S} \cdot [(S^2 - F^2) \cos F - 2SF \sin F] \} \quad (4.56)$$

donde:

$$\begin{aligned} F &= \Delta k / L \\ S &= N \sigma_{\Phi}^2 / 2 \\ D &= F^2 + S^2 \end{aligned} \quad (4.57)$$

Siendo σ_{Φ} la varianza en el tamaño de los dominios y N el número de dominios con los que interaccionan las ondas electromagnéticas. La variable F da una idea del desfase relativo entre las ondas y S del desorden de la estructura fotónica. Para estructuras perfectamente ordenadas $S = 0$, y según aumenta el desorden el valor del coeficiente S aumenta. En la Figura 4.16 se representa la eficiencia normalizada $\langle \hat{\eta} \rangle$ en función del desfase F para varios valores de S . Para $S = 0$ la eficiencia normalizada tiene una dependencia $\text{sinc}^2(F/2)$, es decir, el de una estructura periódica ideal sin errores. Según aumenta el valor de S la curva se ensancha, es decir para estructuras con errores la sintonizabilidad es mayor. Sin embargo, ligado a este aumento de sintonizabilidad la eficiencia máxima disminuye debido a la presencia de errores en la red. La disminución de la eficiencia máxima provoca que la potencia de bombeo necesaria para obtener conversión de frecuencias sea mayor.

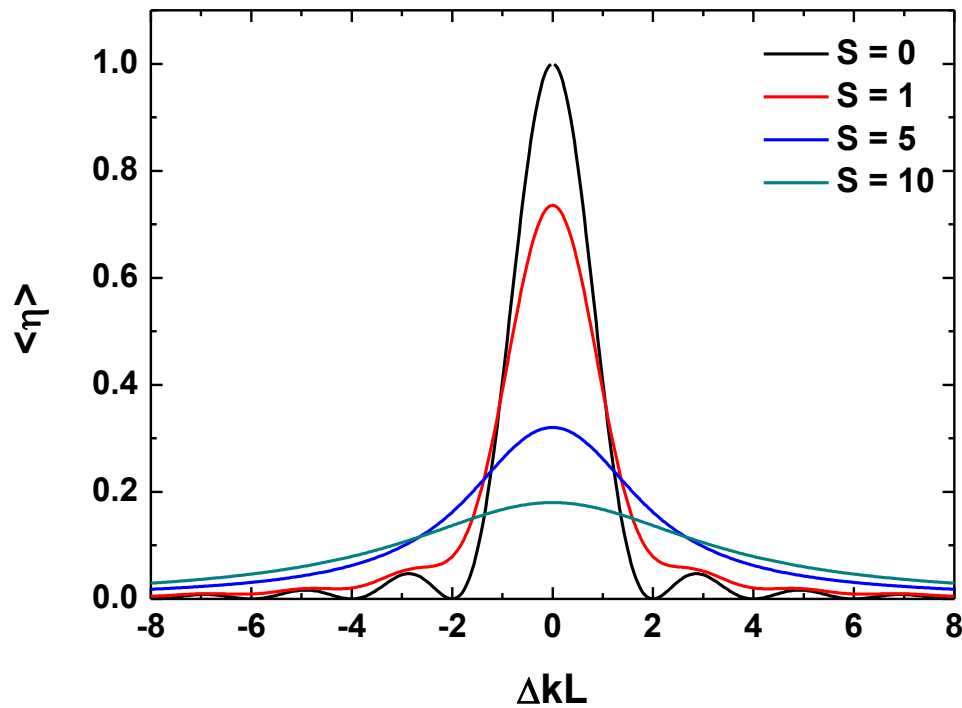


Figura 4.16. Eficiencia de generación de segundo armónico normalizada en función de ΔkL para distintos valores de S . El caso $S = 0$ corresponde a un NLPC ideal.

En definitiva, la presencia de errores en la red facilita la conversión de frecuencias en un amplio rango espectral gracias a la gran cantidad de vectores de red recíproca que se generan. Sin embargo, dicha sintonizabilidad ocurre a expensas de la intensidad generada, ya que provoca una disminución de la eficiencia de conversión para los procesos no lineales.

CAPÍTULO 5

Estructuración de dominios ferroeléctricos en LiNbO_3 mediante escritura directa por haz de electrones. Fabricación y caracterización óptica.

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos en la fabricación de patrones ordenados bidimensionales de dominios ferroeléctricos en cristales de LiNbO_3 mediante la técnica de escritura directa por haz de electrones. En particular, se establecen los valores de carga umbral necesaria para la inversión de dominios con tamaños comprendidos en el rango 1-15 μm , y se muestra la posibilidad de obtener patrones ordenados con distintas periodicidades y factores de llenado. Asimismo, se presenta una caracterización espectroscópica de las estructuras fabricadas utilizando tres técnicas independientes y complementarias: espectroscopía Raman confocal, fluorescencia y generación de segundo armónico, con resolución espacial a escala micrométrica.

5.1 Introducción

La ingeniería de dominio ferroeléctricos es la base de una gran variedad de dispositivos ópticos relevantes en varios frentes científicos y tecnológicos debido al papel clave de los procesos no lineales de conversión de frecuencias en la generación y el control de la luz [Broderick 2000, Ellenbogen 2009]. Por otro lado, estos sistemas pueden utilizarse como base sobre los que anexar selectivamente nanoestructuras metálicas que presentan propiedades extraordinarias, de forma que se generen fenómenos de intensificación de procesos ópticos lineales y no lineales, que pueden ser de interés en el campo de la nanofotónica [Yraola 2013].

Un valor añadido de los cristales ferroeléctricos desde el punto de vista de sus aplicaciones en fotónica lo constituye su capacidad para alojar iones ópticamente activos. En este sentido, se ha demostrado ganancia láser y simultaneamente procesos no lineales de conversión de frecuencia en variedad de cristales ferroeléctricos microestructurados a partir de la emisión de RE^{3+} [Ramirez 2012].

El carácter multifuncional de estos sistemas depende fuertemente tanto del tamaño de las estructuras fabricadas como de su periodicidad y factor de llenado. De hecho, y dado el progreso actual en diversas áreas de la tecnología fotónica, existe una demanda cada vez mayor de estructuras ordenadas de dominios ferroelectricos con tamaños y periodicades lo mas pequeños posible.

El objetivo de este capítulo se centra por tanto en la fabricación controlada de arreglos ordenados de dominios ferroeléctricos alternos en cristales puros y dopados (Nd^{3+} e Yb^{3+}) de $LiNbO_3$. Se persigue la fabricación de estructuras con alto factor de llenado y reducido tamaño de dominio en áreas de extensión milimétrica, para su posterior utilización en aplicaciones fotónicas.

El capítulo está ordenado como sigue: en primer lugar se presentan los detalles experimentales de la técnica de escritura directa con haz de electrones empleada para invertir la polarización, así como las distintas técnicas de caracterización óptica utilizadas. A continuación, se muestran los resultados obtenidos en la fabricación de dominios en el sistema $LiNbO_3:Yb^{3+}$. En particular, se muestra la dependencia de la

inversión de la polarización espontánea con el voltaje de aceleración y la densidad de carga y se establecen los parámetros óptimos para fabricar patrones 2D ordenados de manera controlada. Además, a partir de la denominada ruptura ferroeléctrica (“*ferroelectric domain breakdown*”) se ha desarrollado un modelo que permite explicar el proceso de inversión mediante DEBW, así como analizar la evolución del tamaño de los dominios invertidos en función de la carga aplicada o determinar la densidad de carga umbral necesaria para invertir dominios ferroeléctricos en el rango 1-15 μm . Por último, las estructuras fabricadas se analizan mediante mapas de espectroscopía confocal utilizando tres técnicas independientes y complementarias: espectroscopía Raman, micro-luminiscencia y micro-SHG.

5.2 Técnicas experimentales

5.2.1 Escritura directa por haz de electrones

El equipo necesario para llevar a cabo la inversión de la polarización espontánea mediante la escritura directa con haz de electrones (DEBW, “*Direct Electron Beam Writing*”) se lleva a cabo con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

La aplicación más extendida del SEM es el estudio y caracterización morfológica de superficies en materiales orgánicos e inorgánicos. A fin de obtener imágenes de alta resolución y no producir efectos de carga en la muestra que se analiza, estas han de ser metálicas o en su defecto estar cubiertas de una fina capa metálica (10-50 nm).

Otra aplicación de uso muy extendido es la litografía electrónica, que se basa en la irradiación con el haz de electrones de resinas sensibles a los electrones que previamente han sido depositadas sobre un sustrato. Mediante diferentes técnicas de revelado químico posteriores a la irradiación electrónica y dependiendo del tipo de resina (positiva o negativa), es posible obtener máscaras sobre el sustrato con patrones muy diversos y sofisticados que se emplean en la fabricación de dispositivos micro-electrónicos o en la fabricación de contactos metálicos a escala submicrométrica.

De manera similar, el haz de electrones proveniente del SEM puede ser empleado con el objetivo de invertir la polarización espontánea de manera que genere

un patrón de dominios alternos sobre un material ferroeléctrico. Para ello, es necesario que la carga depositada en la superficie del ferroeléctrico genere un campo eléctrico capaz de invertir de forma permanente la polarización espontánea del material en el área irradiada. A través este proceso, es posible fabricar patrones 2D de dominios alternos en muestras ferroeléctricas con periodicidades del orden de los micrómetros.

Las principales ventajas de la técnica de DEBW frente a otras técnicas de inversión de la polarización con campo eléctrico son:

- La alta resolución espacial que es posible alcanzar gracias al tamaño nanométrico del haz de electrones del SEM. Esto permite fabricar dominios nanométricos en muestras con espesores del orden de los cientos de micrómetros o incluso milímetros.
- La versatilidad que presenta para poder diseñar y fabricar patrones 2D con diversas formas y geometrías, sin necesidad de ningún tipo de paso previo a la irradiación. Esto es, no es necesaria la utilización de máscaras.

La Figura 5.1 muestra los elementos principales que componen un microscopio SEM: la fuente de electrones, la unidad de colimación y focalización (formada por diversas lentes electromagnéticas), la unidad de barrido sobre la muestra y los distintos detectores.

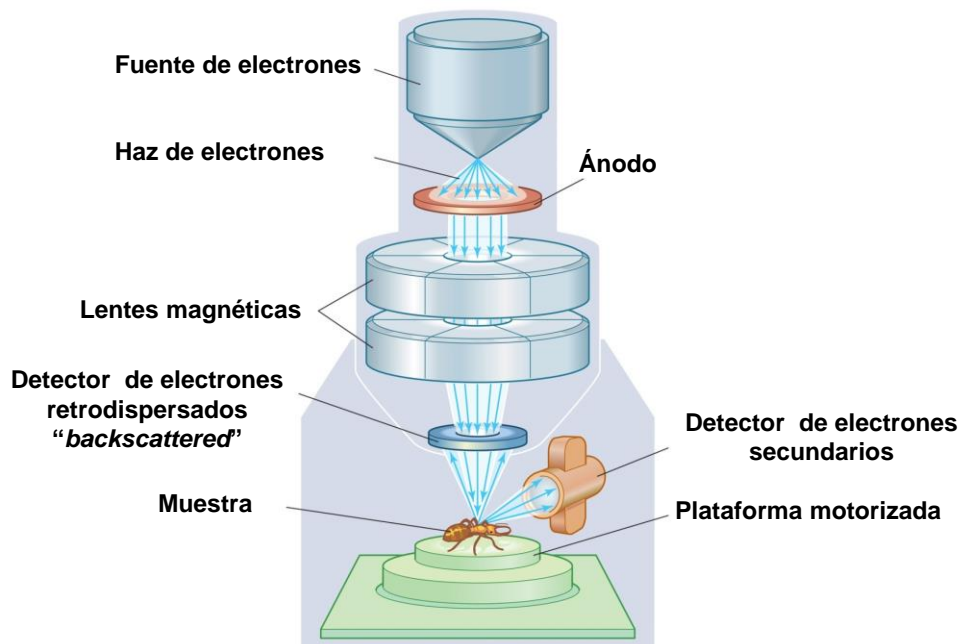


Figura 5.1. Esquema de los elementos que componen el microscopio SEM empleado en el proceso de DEBW [Imagen 5.1].

La fuente produce electrones que son acelerados debido a la diferencia de potencial entre la fuente y el ánodo. El haz entra en la unidad de colimación y focalización, formado por diversas lentes electromagnéticas que guían y focalizan el haz de electrones hasta la muestra. El camino seguido por los electrones desde que son emitidos hasta que alcanzan la muestra debe permanecer en el alto vacío para eliminar cualquier interacción entre estos y las moléculas de aire. Por ello se produce un vacío de 10^{-10} mbar en la columna que incluye el cañón y las lentes magnéticas, y de 10^{-6} mbar en la cámara donde se sitúa la muestra y los detectores. Las muestras se montan sobre una plataforma motorizada multi-eje que permite posicionar el haz de electrones en las diferentes regiones de las muestras para elaborar los diferentes motivos. Todo el sistema es controlado mediante un software informático.

Todas las irradiaciones llevadas a cabo durante la elaboración de este trabajo fueron realizadas con un microscopio de efecto de campo (Philips XL30 SFEG, “*Schottky Field Emission Gun*”), que es controlado mediante el software específico para nano-litografía (RAITH ELPHY Quantum v. 2.07). Mediante este mismo software se realizó el diseño de los distintos patrones fabricados.

La fuente de electrones de un SEM de efecto campo es un cristal de Tungsteno sometido a una diferencia de potencial. El haz de electrones generado por un microscopio de efecto campo presenta ventajas significativas respecto a aquellos producidos por los emisores termoiónicos de los SEM convencionales. Por ejemplo, presenta un tamaño de haz en torno a 2 nm frente a los 4 - 8 nm de un emisor termoiónico, además, permite trabajar con voltajes de aceleración menores (2-5 kV) comparados con los utilizados en los SEM convencionales (15-20 kV).

5.2.2 Microscopio confocal

Todos los experimentos de caracterización espectroscópica fueron realizados mediante un microscopio confocal laser. Un esquema del montaje experimental utilizado en estos experimentos se muestra en la Figura 5.2. El láser se focaliza mediante un objetivo de microscopio en las distintas partes de la muestra con un tamaño de haz igual o menor a $1\ \mu\text{m}$, y la señal emitida por la muestra en el plano focal es recogida por el mismo objetivo de microscopio en la dirección opuesta y focalizada en una fibra óptica multimodo. La fibra óptica conduce la señal hasta un monocromador

(Spex 500M) donde la señal puede ser analizada mediante distintos detectores. Para eliminar la señal láser en el camino de detección se utiliza un divisor de haz y diversos filtros. La muestra se encuentra montada sobre una plataforma motorizada en los dos ejes perpendiculares a la dirección de bombeo cuyo mínimo recorrido son $0.2\ \mu\text{m}$. El desplazamiento de la plataforma es controlado mediante un software informático, de forma que sea posible obtener mapas espectroscópicos bidimensionales a partir de los datos que se obtienen en cada posición espacial x - y . Para obtener estos mapas bidimensionales, el haz de bombeo se focaliza en cada posición espacial de un área de la muestra dividida mediante una rejilla x - y , de forma que cada pixel en la imagen corresponde a un espectro de emisión.

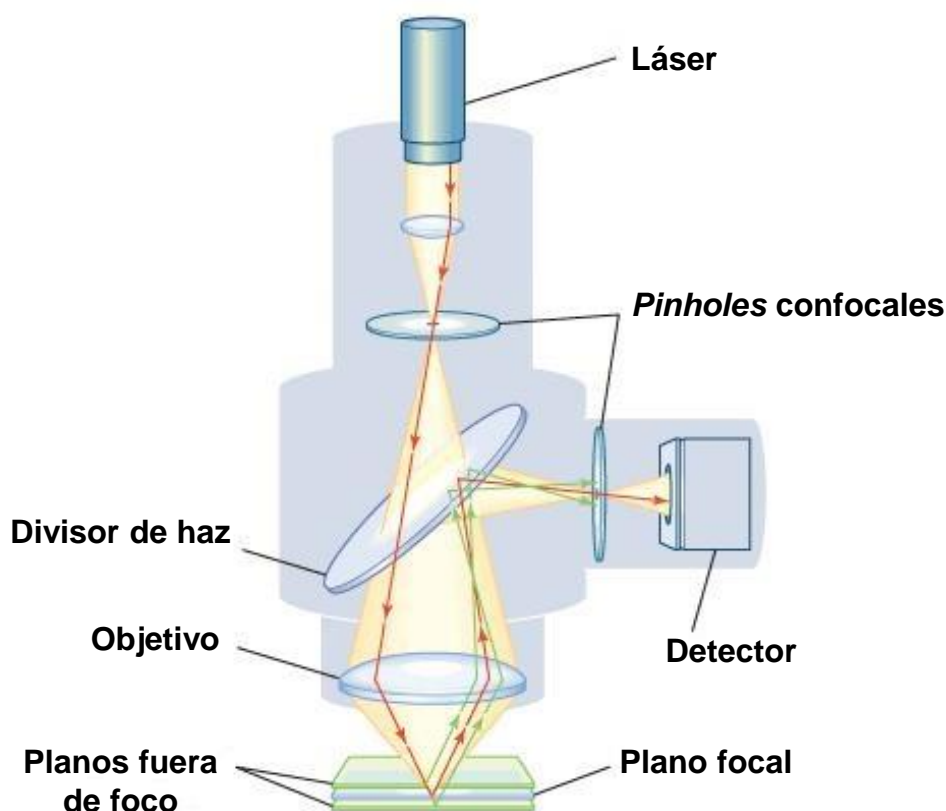


Figura 5.2. Esquema de los elementos que componen un microscopio confocal láser. La trayectoria de los rayos procedentes de los planos focales y de planos fuera de foco se ha representado en rojo y verde, respectivamente [Imagen 5.2].

Para las medidas a baja temperatura se utilizó un criostato de flujo de Helio. Como láser de excitación se utilizaron un láser de Ar^+ sintonizado a $488\ \text{nm}$, un láser Ti-Za continuo sintonizable, y un láser Ti-Za pulsado con una duración de pulso de $100\ \text{fs}$ y una frecuencia de repetición de $80\ \text{MHz}$, para los experimentos de Espectroscopía Raman, micro-luminiscencia y SHG, respectivamente. En todos los casos se utilizó un

objetivo de aumento 50x y apertura numérica $\text{N.A} = 0.75$ en aire. El sistema de detección consta de una CCD (Yovin Yvon Synapse) acoplada a la salida del monocromador. Los experimentos fueron llevados a cabo en una muestra pulida hasta calidad láser, para evitar posibles efectos superficiales. Además, se escogió un dominio relativamente grande ($15\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro) para evitar posibles limitaciones en la resolución espacial.

5.2.3 Microscopio de contraste de fase interferencial o *Nomarski*

El microscopio de contraste de fase interferencial, o microscopio *Nomarski*, ha sido empleado para la observación directa de los patrones de dominios ferroeléctricos. Este tipo de microscopio se utiliza para aumentar el contraste en muestras transparentes, haciendo uso del distinto camino óptico seguido por dos rayos con polarizaciones paralelas y la interferencia de los mismos.

En la Figura 5.3 se muestran esquemáticamente los componentes de un microscopio *Nomarski*. En primer lugar, la luz despolarizada atraviesa un polarizador a 45° con respecto al siguiente elemento que es un prisma *Wollaston*. Este prisma separa la luz en dos ondas con polarizaciones perpendiculares, que son focalizadas sobre la muestra. Las dos ondas atraviesan la muestra en puntos muy próximos de forma que su camino óptico es ligeramente diferente y, por tanto, el cambio de fase entre ambas ondas es también distinto. Por último, son recogidas mediante una lente objetivo y recombinadas mediante otro prisma *Wollaston*, dando lugar a una interferencia, que será constructiva o destructiva dependiendo de la diferencia de fase que posean.

La principal ventaja de esta técnica reside en que es una técnica no destructiva, de forma que a partir del cambio de índice de refracción en las paredes de dominio, pueden observarse los dominios ferroeléctricos sin alterar el material. Sin embargo, si los dominios son pequeños es bastante complicado observarlos con el suficiente contraste y en algunos casos resulta imposible. Aun así, resulta una técnica bastante útil para visualizar dominios en LiNbO_3 e incrementa el contraste cuando se observan muestras procesadas mediante ataque químico.

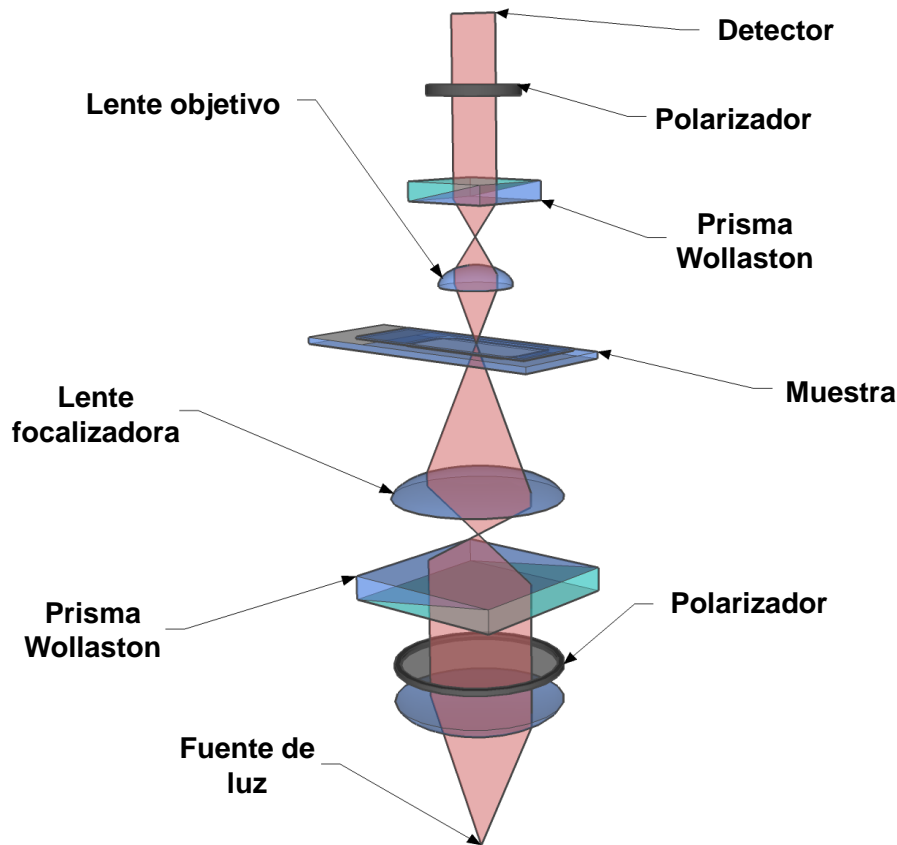


Figura 5.3. Esquema de los elementos que componen un microscopio de fase interferencial (*Nomarski*) [Imagen 5.3].

5.2.4 Ataque químico selectivo

Esta técnica de revelado se basa en las diferentes velocidades de ataque que presentan las caras $c+$ y $c-$ de los cristales de LiNbO_3 . De acuerdo con la química del ataque selectivo en cristales de LiNbO_3 [Sones 2002, Brown 1985], la cara $c-$ experimenta una velocidad de ataque mucho mayor que la cara $c+$. En el LiNbO_3 se emplea como atacante químico el HF ó una mezcla de HF:HNO₃ (1:2 en volumen) a una temperatura comprendida entre 20 y 110 °C y tiempos entre 1 y 24 h. Como consecuencia de la diferente velocidad de ataque, la morfología de la estructura de dominios de un material queda grabada en las diferentes superficies de la muestra, pudiendo observarse de forma directa mediante un microscopio óptico o electrónico. De esta forma, en el LiNbO_3 se observan “pozos” en la cara $c+$ y columnas en la cara $c-$ debido a que la cara $c-$ experimenta una velocidad de ataque mayor.

5.3 Fabricación de patrones de dominios ferroeléctricos en LiNbO_3

5.3.1 Voltaje de aceleración y densidad de carga depositada

La inversión de dominios mediante DEBW en LiNbO_3 se ha demostrado con éxito tanto en muestras puras como dopadas con MgO y/o Nd^{3+} de LiNbO_3 [Nutt 1992, Molina, Ramirez 2009]. Sin embargo, se encuentran serias dificultades a la hora de fabricar patrones ferroeléctricos bidimensionales ordenados con periodos menores de 10-20 μm . Estas dificultades pueden atribuirse en buena medida a la elección de los parámetros de voltaje de aceleración y densidad de carga depositada.

El voltaje de aceleración favorece la inyección de electrones en el material, de manera que cuanto mayor es su valor, más sencillo es invertir la polarización espontánea. Sin embargo, si el voltaje de aceleración es muy elevado, los electrones pueden extenderse más allá de las áreas irradiadas, dificultando el control en el crecimiento de los dominios invertidos [Restoin 2003, Li, Terabe 2006, Molina 2009]. La Figura 5.4 (a, b) muestra dos patrones de dominios ferroeléctricos fabricados en una misma muestra y bajo las mismas condiciones, donde únicamente se ha variado el voltaje de aceleración de 15 kV a 20 kV, respectivamente. Como se observa, el patrón irradiado con un voltaje de aceleración de 15 kV conserva una estructura ordenada, mientras que el patrón irradiado con un voltaje de aceleración de 20 kV muestra dominios con un crecimiento descontrolado.

De la misma manera, el efecto de la carga aplicada juega un papel crucial en el crecimiento de los dominios, ya que la nucleación de estos está directamente relacionada con el campo eléctrico necesario para invertir la polarización espontánea. Es por ello que si se aplica una densidad de carga pequeña, el campo eléctrico que se genera no es capaz de producir la inversión de la polarización espontánea. Sin embargo, si se aplica una densidad de carga demasiado elevada (muy por encima del umbral de inversión), el tamaño de los dominios crece de forma descontrolada, tal y como se muestra en la Figura 5.4 (c, d). Como se observa, para una densidad de carga de 400 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (Figura 5.4 (c)), la polarización espontánea no es revertida, mientras que si la densidad de carga es muy elevada (2600 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) el crecimiento de los dominios es totalmente incontrolable (Figura 5.4 (d)).

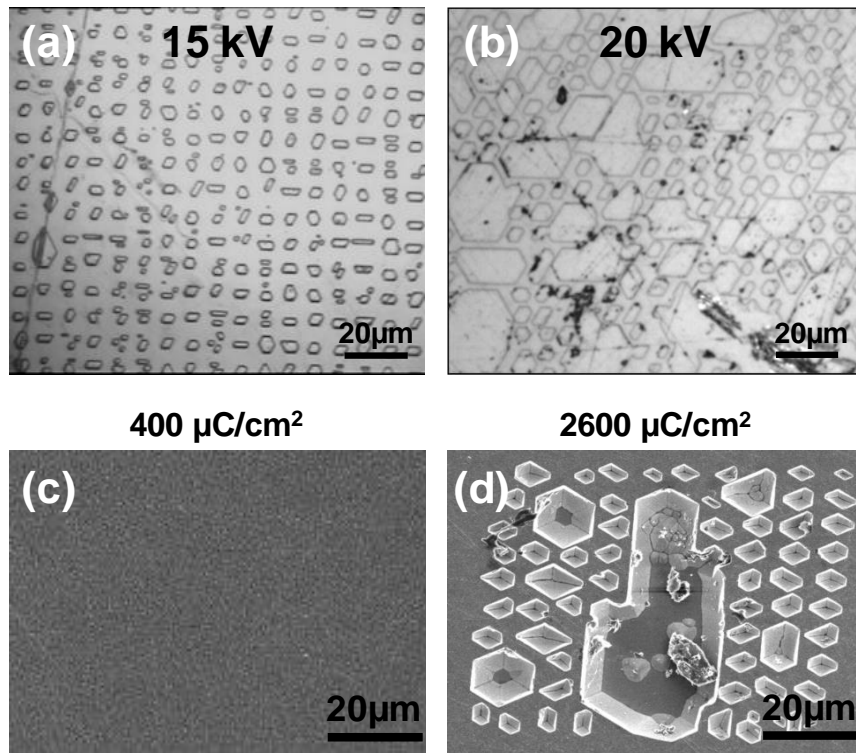


Figura 5.4. Micrografías ópticas de dos patrones de dominios irradiados con una densidad de carga de $1500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y voltaje de aceleración (a) 15 y (b) 20 kV. Imágenes SEM de dos patrones de dominios irradiados con densidades de carga de (c) 400, y (d) $2600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

La fabricación de estructuras bidimensionales de dominios ferroeléctricos con control en el tamaño y la periodicidad de los motivos requiere por tanto de un análisis exhaustivo, tanto de la evolución del tamaño de los dominios en función de la carga aplicada, como de la densidad de carga umbral necesaria para producir la inversión.

5.3.2 Densidad de carga umbral. Crecimiento lateral

Con el fin de determinar el valor óptimo de la densidad de carga, se diseñaron e irradiaron redes cuadradas de dominios hexagonales con tamaños comprendidos entre los 0.5 y $10 \mu\text{m}$. Cada uno de los patrones diseñados se irradió variando la densidad de carga aplicada en el rango $800\text{-}3000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. En todos los casos, y con el fin de evitar que los dominios solapen se utilizó una relación 1:3 entre el tamaño del dominio y la separación entre ellos.

La Figura 5.5 (a, b) muestra, a modo de ejemplo, la evolución en función de la densidad de carga de dos de estos arreglos. En concreto, la Figura 5.5 (a) muestra la evolución de dominios ferroeléctricos con un tamaño irradiado de $7 \mu\text{m}$, y una separación de $20 \mu\text{m}$. La Figura 5.5 (b) muestra la evolución de otro patrón, cuyo

tamaño irradiado es de $1\ \mu\text{m}$ y separación de $3\ \mu\text{m}$. En ambos casos se utilizaron los mismos valores de densidad de carga: 1000 , 1400 y $1800\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$, y el voltaje de aceleración se fijó en $15\ \text{kV}$. Como se observa, a medida que aumenta la densidad de carga el tamaño del dominio también aumenta. Sin embargo, el resultado más significativo se refiere al umbral de inversión de la polarización espontánea, el cual difiere para dominios de distinto tamaño. Esto es, mientras que los dominios de $7\ \mu\text{m}$ son invertidos cuando se les aplica una densidad de carga de $1000\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$, en el caso de los dominios de $1\ \mu\text{m}$ no se observa inversión de la polarización espontánea. De hecho, para que la nucleación ocurra, es necesario aumentar la densidad de carga hasta los $1400\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

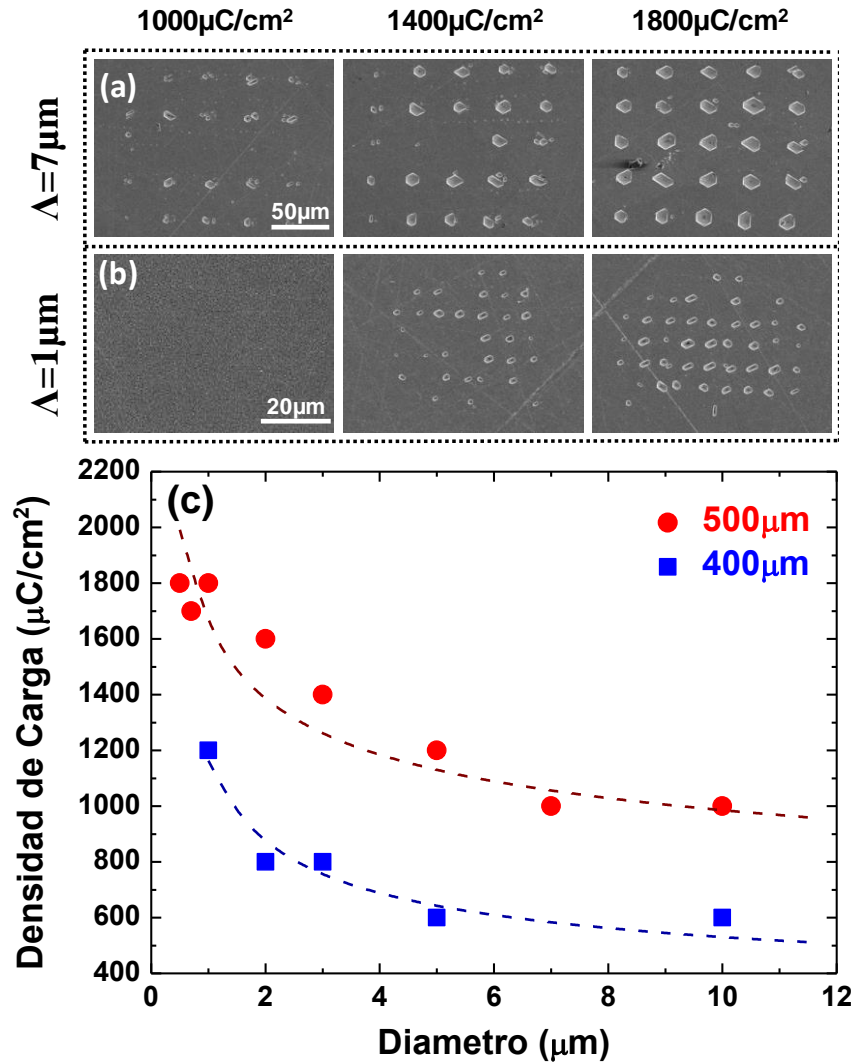


Figura 5.5 (a, b) Evolución en función de la densidad de carga de dos patrones de dominios donde el tamaño del motivo irradiado es 7 y $1\ \mu\text{m}$ y la separación entre motivos es 20 y $3\ \mu\text{m}$, respectivamente. (c) Densidad de carga umbral para la inversión de diferentes motivos con distinto tamaño en dos muestras con espesores de 400 y $500\ \mu\text{m}$. Las líneas punteadas son guías para el ojo.

Un estudio más exhaustivo de dicho fenómeno se muestra en la Figura 5.5 (c), donde se ha representado la evolución de la densidad de carga umbral en función del tamaño del motivo irradiado en dos sistemas: cristales de $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}^{3+}$ con espesores de 400 y 500 μm . Como se observa, cuanto mayor es el tamaño de motivo irradiado menor es la densidad de carga umbral necesaria para invertir la polarización espontánea, llegando a saturar en valores próximos a 10 μm . Por otro lado, cuanto mayor es el espesor de la muestra mayor es la densidad de carga umbral necesaria, tal y como era esperable.

Una vez determinado el valor umbral de la densidad de carga, se llevó a cabo un estudio sistemático de la evolución del tamaño de los dominios irradiados en función de la densidad de carga aplicada. La Figura 5.6 muestra, a modo de ejemplo, la evolución de un patrón de dominios en función de la densidad de carga. El motivo irradiado es de 7 μm , y la separación entre motivos de 20 μm . Como puede observarse, cuando la densidad de carga superar el umbral de inversión ($1000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) los dominios comienzan a invertirse de forma efectiva y el tamaño de los dominios se corresponde con el tamaño irradiado. Sin embargo, a medida que aumenta la densidad de carga por encima del umbral de inversión, el tamaño de los dominios también aumenta de manera progresiva. De hecho, su diámetro puede variar desde los 7-8 μm cuando la densidad de carga es $1000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, hasta 18-19 μm cuando la densidad de carga es $3000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

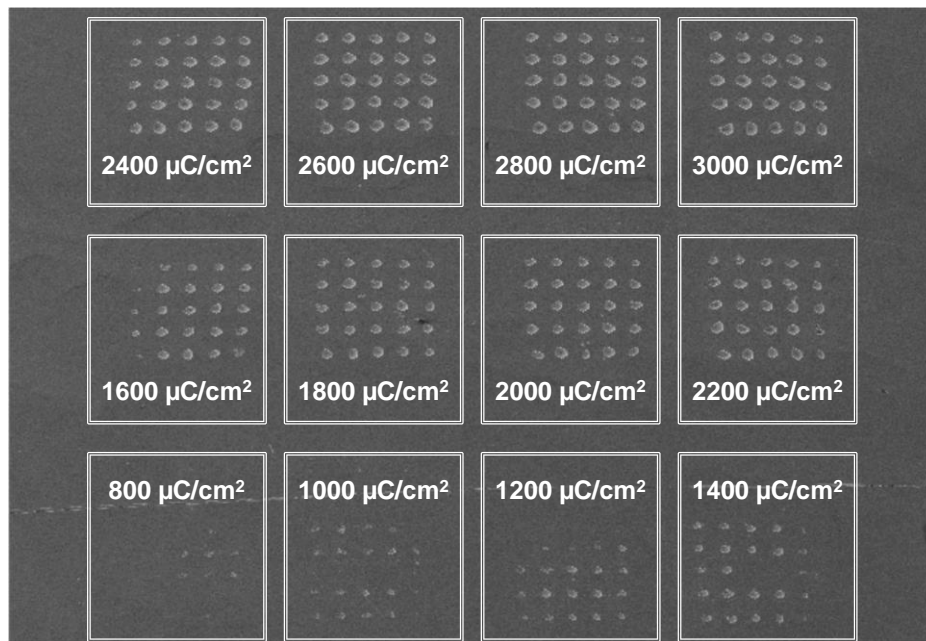


Figura 5.6. Evolución de una red cuadrada de dominios hexagonales con la densidad de carga ($800\text{-}3000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), el tamaño y la separación entre dominios es de 7 y 20 μm , respectivamente. El espesor de la muestra es 500 μm .

Estudios similares se realizaron para estructuras bidimensionales con tamaños de motivo comprendidos entre los 0.5 y 10 μm . El diámetro final de los dominios obtenidos en función de la carga aplicada se representa en la Figura 5.7, donde la carga aplicada se obtiene del producto entre la densidad de carga aplicada y el área irradiada. Como puede observarse, la variación en el tamaño para dominios pequeños (1-4 μm) es mucho más rápida que para dominios grandes, esto es, el crecimiento lateral de los dominios ferroeléctricos no sigue una dependencia lineal con la densidad de carga aplicada.

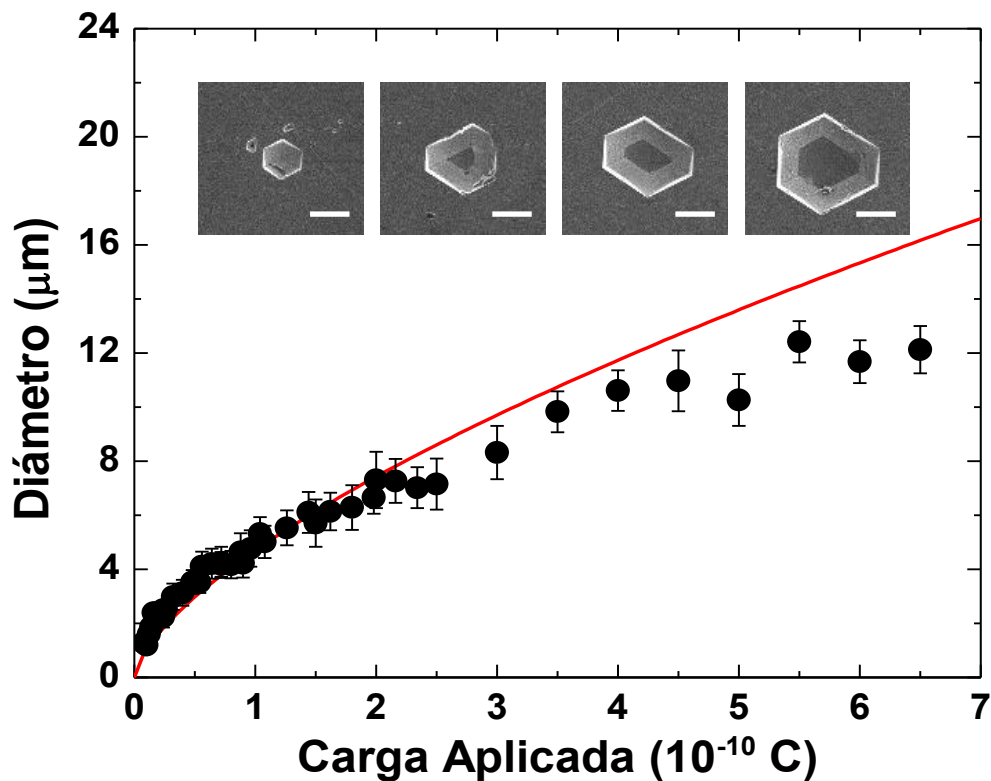


Figura 5.7. Diámetro de los dominios ferroeléctricos obtenido frente a la carga aplicada para la inversión de dichos dominios. En línea roja se representa un ajuste de los datos mediante un polinomio de potencia $2/3$, de acuerdo con la expresión (5.7). En la parte superior, fotografías SEM de dominios irradiados con distintas cargas aplicadas (ordenadas de izquierda a derecha de menor a mayor carga aplicada), la barra de escala corresponde con 10 μm .

La evolución del crecimiento lateral, así como la dependencia de la densidad de carga umbral con el tamaño de dominio pueden ser explicadas considerando la naturaleza del campo eléctrico aplicado. Nótese que a diferencia de la inversión mediante electrodos o PFM, donde el campo aplicado supera el valor del campo coercitivo en todo el espesor de la muestra, en el caso de DEBW el campo es altamente

inhomogéneo. De hecho, cerca de la zona de irradiación se genera un campo eléctrico muy intenso que decrece rápidamente, volviéndose prácticamente nulo al atravesar todo el espesor del material.

5.3.3 Mecanismo de inversión de la polarización espontánea mediante DEBW

De un modo aproximado, podemos considerar el campo eléctrico a lo largo del material como el generado por una carga puntual frente a un plano conductor [Nutt 1992]. En la Figura 5.8 (a) se muestra esquemáticamente la variación de un campo eléctrico de este tipo en un plano x-z, es decir, direcciones paralela y perpendicular con respecto al plano conductor. Se ha considerado una carga puntual de 2×10^{-11} C, que es aproximadamente la mínima carga que se ha aplicado en los experimentos. Como se observa, el valor del campo aplicado disminuye hasta 5 órdenes de magnitud a lo largo del espesor del material. Para apreciar mejor este efecto, en la Figura 5.8 (b) se representa el mismo campo eléctrico en un área menor ($50 \times 50 \mu\text{m}^2$), donde se aprecia como la intensidad del campo eléctrico se reduce 3 órdenes de magnitud a tan solo 40-50 μm de profundidad. Por tanto, si tenemos en cuenta que el campo coercitivo en la composición congruente del LiNbO_3 es 2.4×10^7 V/m, únicamente en una pequeña región cercana a la carga puntual se supera este valor. Sin embargo, experimentalmente se obtiene inversión de la polarización espontánea a lo largo de todo el espesor del material.

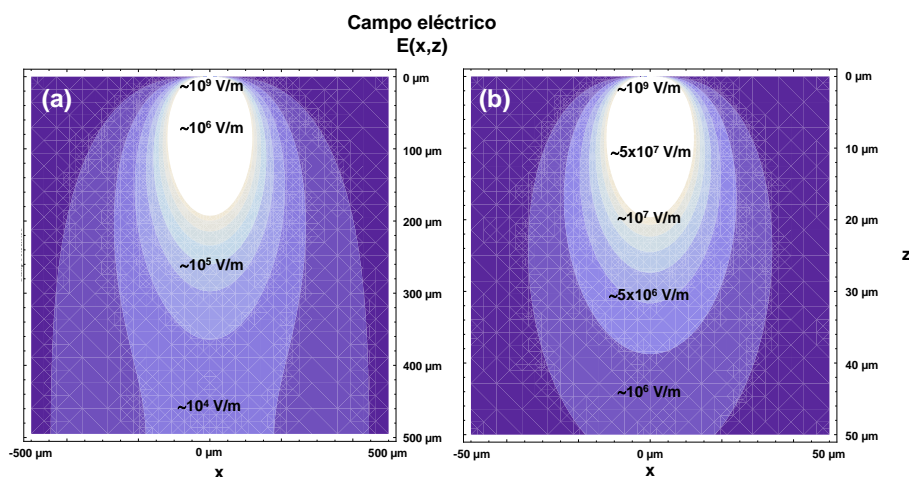


Figura 5.8. Representación del campo eléctrico aplicado para una carga puntual de 2×10^{-11} C frente a un conductor plano infinito situado a una distancia de 500 μm , el área representada es (a) 500 μm^2 (correspondiente al espesor de la muestra irradiada) y (b) 50 μm^2 . Las direcciones x y z representan las distancias en la dirección paralela y perpendicular al conductor.

Este campo, es de hecho similar al que se crea mediante la punta de un AFM para la inversión de la polarización espontánea en muestras con espesores de unos cientos de micrómetros. En este sentido, en los primeros trabajos sobre inversión de dominios mediante HVAFM se especuló sobre la posibilidad de que el tamaño lateral de los dominios coincidiera o bien con el tamaño de la nucleación [Kolosov 1995], o con la distancia en la que el campo aplicado y el campo coercitivo son iguales [Durkan 2000, Rosenman 2003]. Sin embargo, ninguno de estos dos modelos describía de manera correcta la forma final del dominio en su estado de equilibrio. En 2003 Molotskii propuso un modelo capaz de reproducir los resultados experimentales obtenidos [Molotskii 2003]. En dicho modelo, denominado *ferroelectric domain breakdown*, el dominio nuclea en las proximidades de la punta del AFM, donde la intensidad del campo es muy superior al campo coercitivo, y continúa creciendo hasta su estado de equilibrio. Este estado de equilibrio viene determinado por la condición de mínima energía.

La energía libre del dominio puede ser descrita como suma de tres términos: La energía del campo de depolarización W_d , la energía de la pared de dominio W_s , y la energía de interacción con el campo aplicado externo W_t . Así, suponiendo que el dominio tiene una forma semielipsoidal a lo largo del eje polar, los dos primeros términos pueden escribirse como [Landauer 1957]:

$$W_d = \frac{cr^4}{l} \quad (5.1)$$

$$W_s = brl \quad (5.2)$$

donde $c = \frac{16\pi^2 P_s^2}{3\epsilon_a} \left[\ln \left(\frac{2l}{r} \sqrt{\frac{\epsilon_a}{\epsilon_c}} \right) - 1 \right]$ y $b = \frac{\pi^2}{2} \sigma_w$. Los términos r y l son los semiejes

mayor y menor del semielipsoide, σ_w es la densidad de energía superficial y ϵ_a y ϵ_c son las constantes dieléctricas del material en las direcciones perpendicular y paralela con respecto al eje polar. Por su parte, para dominios en los que el diámetro es mucho menor que su longitud ($r \ll l$) la energía de interacción puede escribirse como [Molotskii 2003].

$$W_t = -fr \quad (5.3)$$

donde $f = \frac{8\pi Q P_s}{\sqrt{\varepsilon_c \varepsilon_a} + 1}$, siendo Q la carga depositada en la punta del AFM, que depende de la capacitancia de la punta C_t y del voltaje aplicado U de la forma $Q = C_t U$. Por tanto, la expresión de la energía total toma la forma:

$$W(r, l) = \frac{cr^4}{l} + brl - fr \quad (5.4)$$

Calculando la energía mínima, podemos obtener que el radio y la longitud del dominio en la condición de equilibrio son [Molotskii 2003]:

$$r_m = \left(\frac{f}{5\sqrt{bc}} \right)^{2/3} \quad (5.5)$$

$$l_m = \frac{f}{5b} \quad (5.6)$$

Es decir, el tamaño del dominio en la condición de equilibrio depende de las propiedades del material: densidad de energía superficial σ_w , constantes dieléctricas ε_a , ε_c , y polarización espontánea P_s ; y también de parámetros externos, como son la carga depositada en la punta del AFM, Q .

Este modelo ha demostrado reproducir de manera bastante acertada el crecimiento lateral, así como el mínimo tamaño accesible mediante la técnica HVAFM tanto en cristales ferroeléctricos de LiNbO_3 [Molotskii 2003] como de RbTiOPO_4 [Rosenman 2003].

En esta tesis, dicho modelo se ha utilizado para explicar la evolución del tamaño de los dominios ferroeléctricos invertidos mediante DEBW con la carga aplicada. Para aplicar este modelo nos basamos en dos argumentos:

- i. Tanto la técnica de DEBW como HVAFM generan una carga muy localizada situada en una de las caras del ferroeléctrico, que a su vez produce un campo eléctrico altamente inhomogéneo que inicia el proceso de nucleación de dominios. Este campo supera el valor del campo coercitivo en varios órdenes de magnitud justo cerca de la superficie, y decrece rápidamente con la distancia.

- ii. Por otro lado, el modelo *ferroelectric domain breakdown* considera que el tamaño de los dominios en la dirección del eje polar es mucho mayor que en las direcciones perpendiculares $r \ll l$. La inversión de dominios mediante DEBW normalmente se realiza en muestras con un espesor de unos cientos de micrómetros, llegando incluso a veces a superar el milímetro de espesor. El diámetro de los dominios invertidos suele ser del orden de los micrómetros, por tanto, la relación $r \ll l$ se cumple también en la inversión de la polarización espontánea mediante DEBW.

Así, si extrapolamos el modelo de *ferroelectric domain breakdown* a la técnica de escritura directa por haz de electrones, las dimensiones de los dominios invertidos mediante DEBW deberían regirse de acuerdo a las ecuaciones (5.5) y (5.6).

En nuestro caso particular, la dimensión longitudinal l_m en las condiciones de equilibrio del dominio es mayor que el espesor típico de las muestras por lo que no presenta ningún problema, sin embargo tampoco permite sacar conclusiones. No obstante, a través de la ecuación (5.5) se puede determinar que el tamaño lateral de los dominios debe de cumplir la siguiente proporción:

$$r \propto \left(\frac{Q}{P_s} \right)^{2/3} \quad (5.7)$$

Es decir, para un ferroeléctrico dado, el tamaño lateral de los dominios debe variar como la carga aplicada elevada a 2/3. La Figura 5.7 muestra en línea continua el ajuste realizado a partir de los datos experimentales mediante una potencia de 2/3. Como puede observarse el modelo reproduce correctamente el crecimiento lateral de los dominios ferroeléctricos hasta un diámetro de aproximadamente 10 μm . Para dominios mayores, los resultados experimentales se alejan de los predichos teóricamente por el modelo. Esta desviación también se ha observado cuando se invierte la polarización espontánea mediante HVAFM [Molotskii 2007] y puede ser debida a que la aproximación $r \ll l$ deje de ser del todo válida así como a otros factores como la presencia de defectos o interacciones adicionales. Por tanto, se puede concluir que la dinámica de crecimiento de los dominios mediante DEBW se rige por la minimización de la energía del sistema, es decir, sigue la dinámica predicha por el modelo

ferroelectric domain breakdown. En el capítulo 9 se utilizará de nuevo este modelo para analizar los resultados de la inversión de dominios en BaMgF₄.

5.3.4 Efectos de proximidad

Una de las principales limitaciones en las técnicas de estructuración de dominios se refiere al mínimo tamaño y distancia entre dominios que es posible obtener. Esta limitación es debida principalmente a las interacciones entre dominios o paredes de dominios que ocurren a escala nanométrica y que tal y como se ha postulado también pueden extenderse hasta el rango micrométrico [Morozovska 2013]. En este sentido la técnica DEBW es muy apropiada para el estudio de estos fenómenos, ya que permite irradiar en una misma muestra muchos patrones en iguales condiciones y con distancias entre dominios variables, sin necesidad de emplear distintas máscaras.

La Figura 5.9 muestra cuatro redes cuadradas de dominios de 1 μm de diámetro irradiados con un voltaje de aceleración de 15 kV y densidad de carga de 1200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, donde se ha variado la separación entre dominios. En la Figura 5.9 (a, b) la separación entre dominios es de 1 μm y 1.5 μm , respectivamente. Por otro lado, en la Figura 5.9 (c, d) la separación entre dominios es de 2 y 3 μm . Como se observa, la calidad de las estructuras varía con la separación entre dominios. De manera más específica, mientras que los patrones con separaciones de 1 y 1.5 μm se encuentran perfectamente estructurados, los patrones con separaciones mayores presentan defectos y vacantes. Es decir, estos últimos necesitan una mayor densidad de carga para que su fabricación sea óptima.

La Figura 5.9 (e) muestra la densidad de carga umbral óptima necesaria para obtener patrones ordenados de dominios ferroeléctricos de 1 μm para distintas separaciones entre dominios. Se observa claramente como a medida que aumenta la distancia entre dominios es necesario aumentar la densidad de carga. Al llegar a una distancia de 4 μm se aprecia cierta saturación correspondiente a una densidad de carga de 2000 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, casi el doble de la necesaria para el caso de dominios distanciados 1 μm . Este hecho confirma por tanto que la interacción entre dominios o paredes de dominio adyacentes se extiende hasta escalas micrométricas. El origen de dichas interacciones se ha relacionado con la presencia de defectos intrínsecos asociados a las paredes de dominio, si bien las causas que explican la interacción entre dominios no han sido totalmente determinadas [Ofan 2011, Ievlev 2014]. En cualquier caso, un estudio

en profundidad de este tipo de efectos se encuentra fuera del alcance de estudio de esta tesis.

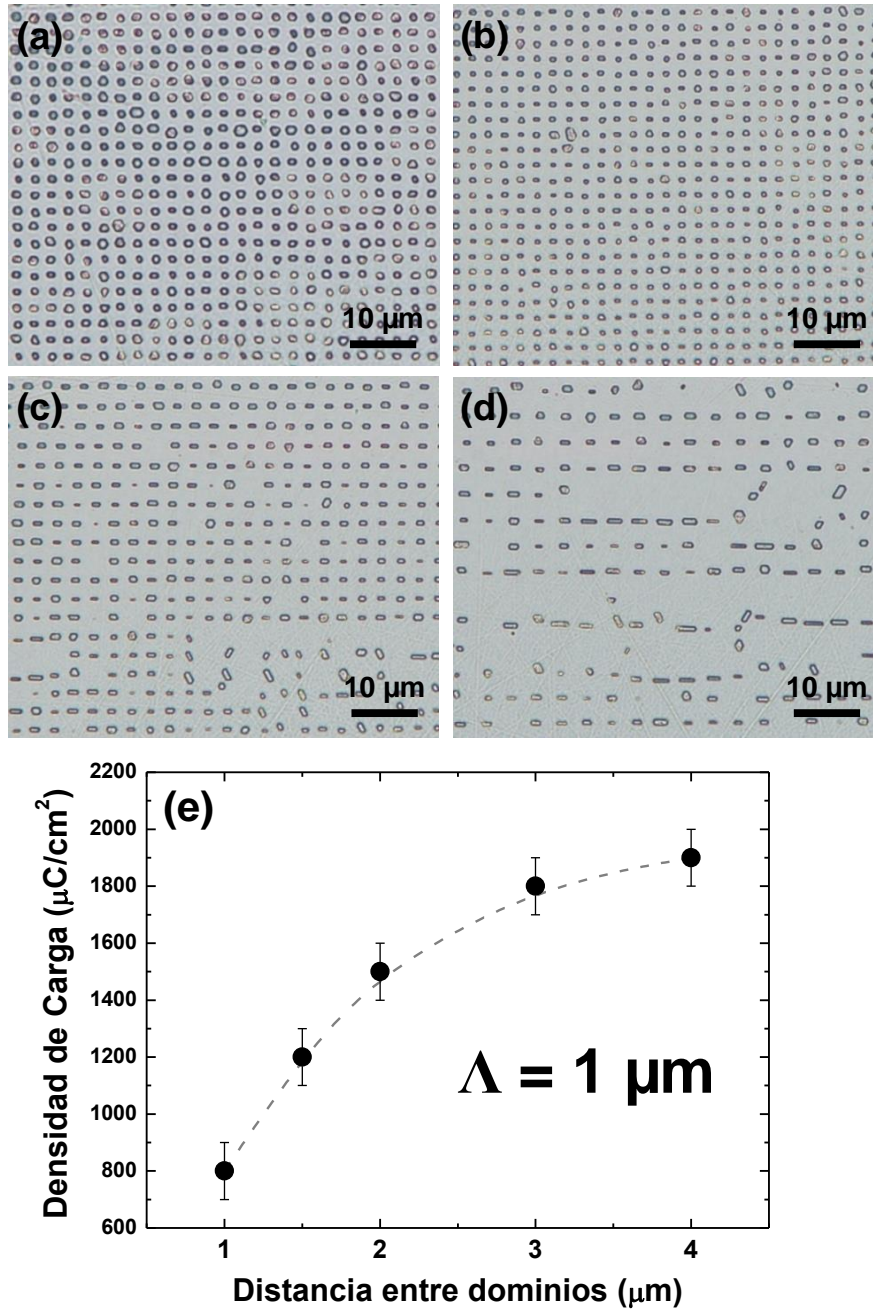


Figura 5.9. Micrografías ópticas de patrones de dominios irradiados en las mismas condiciones ($V= 15 \text{ kV}$, $\sigma_q = 1200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) donde el tamaño del motivo irradiado es de $1 \mu\text{m}$ y la distancia entre motivos es de (a) $1 \mu\text{m}$, (b) $1.5 \mu\text{m}$, (c) $2 \mu\text{m}$, y (d) $3 \mu\text{m}$. (e) Densidad de carga mínima necesaria para obtener patrones ordenados de dominios de $1 \mu\text{m}$ con distintas separaciones entre dominios, la línea punteada es una guía para el ojo.

5.3.5 Fabricación de patrones bidimensionales ordenados de dominios ferroeléctricos

Una vez determinado el umbral, crecimiento lateral y efectos de proximidad de los dominios, se irradiaron en cristales de $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}^{3+}$ patrones bidimensionales de dominios ferroeléctricos con distintos tamaño de dominios y periodicidades. Las imágenes SEM de la Figura 5.10 muestran algunos ejemplos de las estructuras fabricadas, donde se ha variado el tamaño, la periodicidad, y el factor de llenado. En particular, se muestran patrones con tamaños de dominio de 3, 1.5, y 10 μm y separación entre dominios de 3, 1.5, y 30 μm , Figura 5.10 (a-c) respectivamente. La versatilidad de esta técnica de inversión de la polarización espontánea queda patente en la Figura 5.10 (d), donde las siglas “UAM” han sido escritas mediante un patrón de dominios ferroeléctricos.

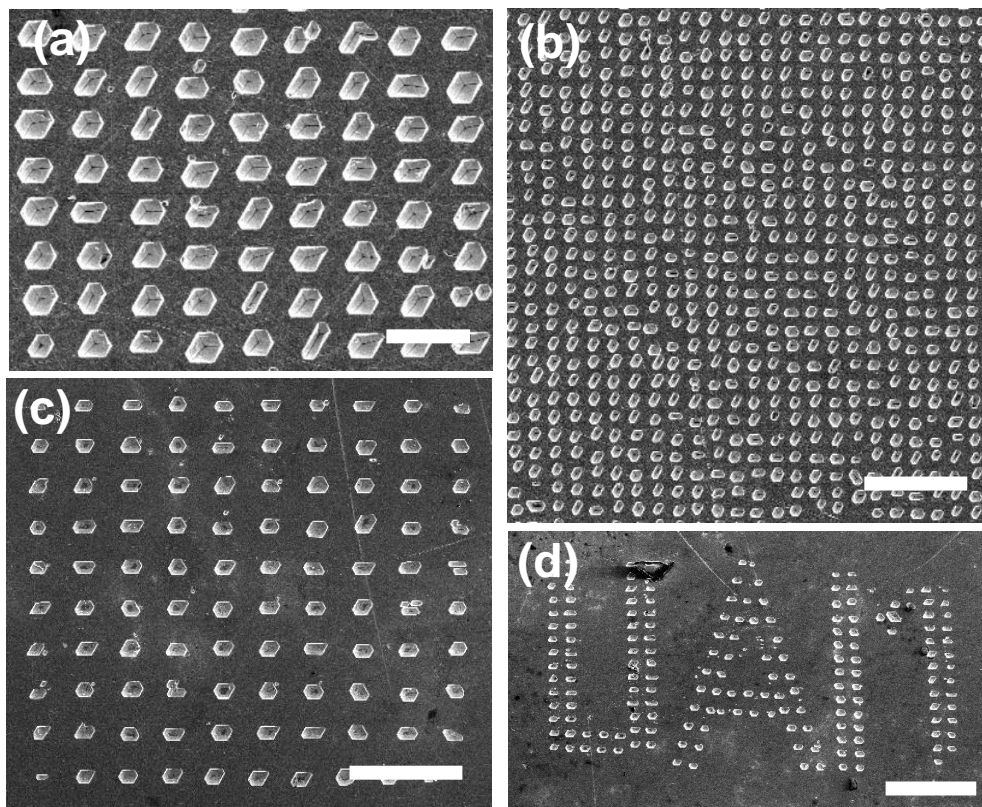


Figura 5.10. Patrones de dominios ferroeléctricos ordenados con motivos de distintos tamaños, periodicidades y factores de llenado. Las barras de escala corresponden con 10 μm (a), 20 μm (b), 100 μm (c), y 200 μm (d).

En la Figura 5.11 (a, b) se muestran dos imágenes SEM de la cara irradiada c^- y la cara no irradiada c^+ . El diámetro de los motivos irradiados es 3 μm y la separación entre dominios adyacentes 3 μm . Como se observa, la inversión de la polarización

espontánea es efectiva en todo el espesor del cristal conservando tanto el tamaño como la forma del dominio a lo largo de todo el espesor del cristal. En este sentido, es importante mencionar que debido a la simetría hexagonal del LiNbO_3 , la forma natural de los dominios es hexagonal. Las paredes de dominio tienden a seguir las direcciones principales x e y del material, manteniendo la simetría del mismo. Es por esta razón, por la que el perfil escogido para los motivos en la irradiación en LiNbO_3 es hexagonal. De hecho, cuando se fabrican patrones con diferentes formas de motivo (cuadrado, circular, etc) la cara irradiada mantiene el perfil del motivo irradiado pero a lo largo del eje polar su forma evoluciona hasta adquirir aspecto hexagonal.

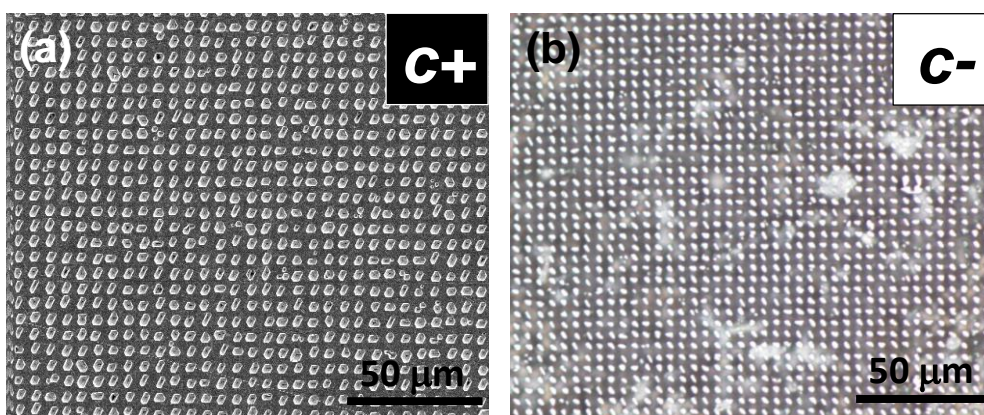


Figura 5.11. (a, b) Micrografías ópticas de un patrón de dominios ferroeléctricos después de un ataque químico selectivo realizadas por la cara $c+$ y $c-$ del cristal, respectivamente. La cara $c-$ se muestra menos definida debido a que el ataque químico selectivo es más agresivo en esta cara.

La Figura 5.12 (a) muestra una red bidimensional cuadrada de dominios submicrométricos ($\sim 700\text{nm}$), cuya periodicidad es del orden de $2\text{ }\mu\text{m}$. Al igual que los dominios de tamaño micrométrico, estos atraviesan todo el espesor del material manteniendo un tamaño homogéneo. Es más, el tamaño de las áreas invertidas puede reducirse hasta 500 o 200 nm tal y como se muestra en la Figura 5.12 (b, c) La estabilidad de estos dominios ha sido comprobada, y al menos se mantiene durante meses. Sin embargo, la obtención de patrones de dominios nanométricos en áreas extensas resulta aún complicada, lo que lo convierte en uno de los retos futuros.

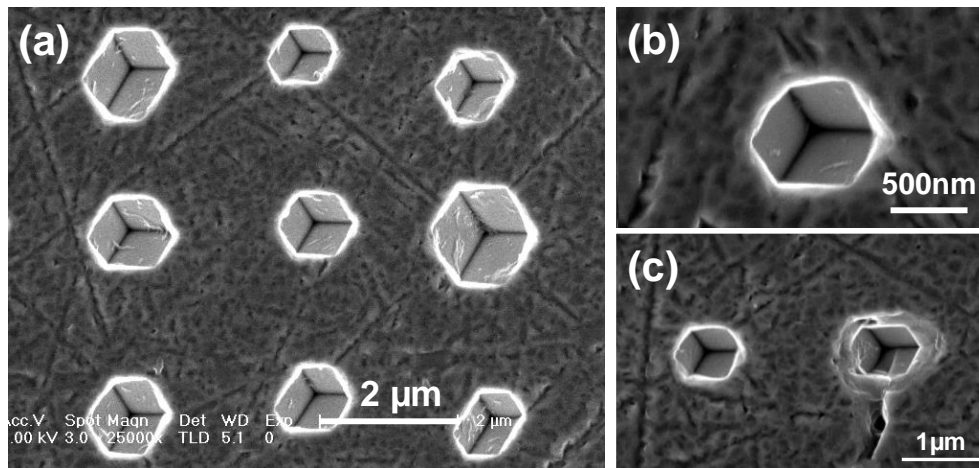


Figura 5.12. Imágenes SEM de dominios ferroeléctricos submicrométricos invertidos mediante DEBW. Los diámetros de los dominios ferroeléctricos son aproximados son (a) 700 nm, (b) 500 nm, y (c) 200 nm.

Con el fin de ilustrar tanto la versatilidad de la técnica como el control adquirido en áreas extensas, la Figura 5.13 muestra cuatro imágenes SEM donde se han irradiado redes cuadradas de dominios ferroeléctricos con distintos tamaños, periodicidades y factores de llenado. En todas ellas el área total irradiada es $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$. Como se mostrará en el capítulo 7, el tamaño de las estructuras fabricadas permite la obtención simultánea de diversos procesos no lineales de conversión de frecuencias, y a la vez es lo suficientemente pequeño para que puedan ser integradas en dispositivos de reducido tamaño. De hecho, las periodicidades y tamaño lateral de los dominios obtenidos en estructuras ordenadas son, hasta la fecha, los menores logrados en el sistema LiNbO_3 . Nótese que si bien mediante la técnica PFM es posible lograr dominios en el rango nanométrico, el espesor de las muestras no supera las pocas decenas de micrómetros, además, la extensión de las estructuras es en general de unas pocas decenas de micrómetros. Asimismo, se ha logrado fabricar patrones de dominios ferroeléctricos en el sistema $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}^{3+}$ por primera vez. Dado que es un sistema ópticamente activo, en el cual se ha demostrado acción láser eficiente, es esperable que la estructuración de estos patrones incremente sus funcionalidades.

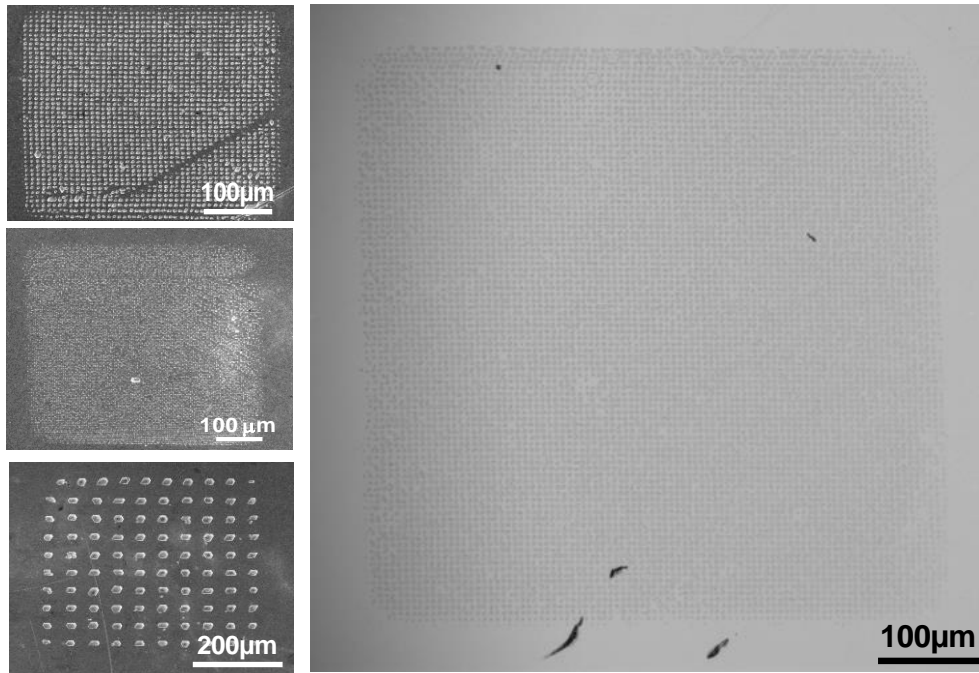


Figura 5.13. Patrones de dominios ferroeléctricos con distintas periodicidades irradiados en áreas del orden de $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$.

Por último, cabe destacar que aunque aquí solo se han mostrado los resultados referentes al sistema $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}^{3+}$, en el caso del sistema $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}$ se obtuvieron similares resultados.

5.4 Caracterización espectroscópica de dominios ferroeléctricos

En esta sección se hace uso de la técnica de espectroscopía confocal con el fin de confirmar la viabilidad de las estructuras fabricadas en $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}^{3+}$ para su utilización en aplicaciones fotónicas. En particular, mediante la combinación de espectroscopía Raman confocal, micro-fluorescencia, y generación de segundo armónico, con resolución espacial a escala micrométrica se analiza:

- i. El efecto de la irradiación con electrones en las propiedades ópticas y estructurales del sistema.
- ii. El efecto de la inversión de la polarización espontánea en la estructura cristalina del material.

Nótese, que en todos los casos, las muestras fueron previamente pulidas hasta calidad óptica.

5.4.1 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una herramienta extremadamente útil para evaluar cambios en la estructura cristalina, ya que la respuesta Raman es muy sensible a pequeños cambios en las posiciones iónicas. El LiNbO_3 , pertenece al grupo espacial C_{3v} , de forma que su representación irreducible viene dada por: $\Gamma = 4A_1 + 5A_2 + 9E$, donde los modos E se encuentran doblemente degenerados. Los modos A_2 no son activos, mientras que los modos A_1 y E si son modos Raman activos. De esta manera, hasta un máximo de 13 modos ópticos pueden ser observados. Sin embargo, debido a los campos de largo alcance presentes en el LiNbO_3 se rompe la degeneración entre los modos ópticos longitudinales (LO) y transversales (TO), de forma que se dobla el número total de modos observables [Johnston 1968]. Los espectros Raman sin polarizar obtenidos en un corte z correspondientes a tres regiones: El centro del área irradiada (dominio invertido), la pared de dominio, y la región sin irradiar, se muestran en la Figura 5.14, donde se ha incluido el carácter de los principales modos.

Tanto el número de modos Raman como sus intensidades relativas es similar a los espectros Raman previamente publicados para la cara c en LiNbO_3 en su composición congruente [Stone 2011, Hammoum 2008]. Por otro lado, de la comparación entre dichos espectros, no se observan variaciones significativas en las posiciones o intensidades de los modos Raman para los espectros recogidos en unas zonas u otras. Por tanto, se puede concluir que la irradiación mediante electrones no altera de manera reveladora las propiedades ópticas u estructurales de los cristales de LiNbO_3 .

No obstante, un ajuste sistemático de los distintos modos de vibración permite identificar ligeras variaciones espectrales en algunos modos Raman. En particular, se observa que en las áreas irradiadas los modos $E(\text{TO})_1$, $E(\text{TO})_3$, $E(\text{TO})_8$ y $A(\text{LO})_4$ sufren un desplazamiento espectral hacia el rojo de unos 0.5 cm^{-1} , mientras que el modo $A(\text{LO})_2$ sufre un desplazamiento espectral hacia el azul ($\sim 0.3 \text{ cm}^{-1}$). Además, las intensidades relativas de los modos $E(\text{TO})_7$, $A(\text{LO})_4$ y $E(\text{TO})_9$ también se ven modificadas en las paredes de dominio. Por último, los modos $E(\text{TO})_1$, $E(\text{TO})_7$ y $A(\text{LO})_4$ experimentan pequeños cambios en la anchura a media altura (FWHM, “*Full Width at Half Maximum*”).

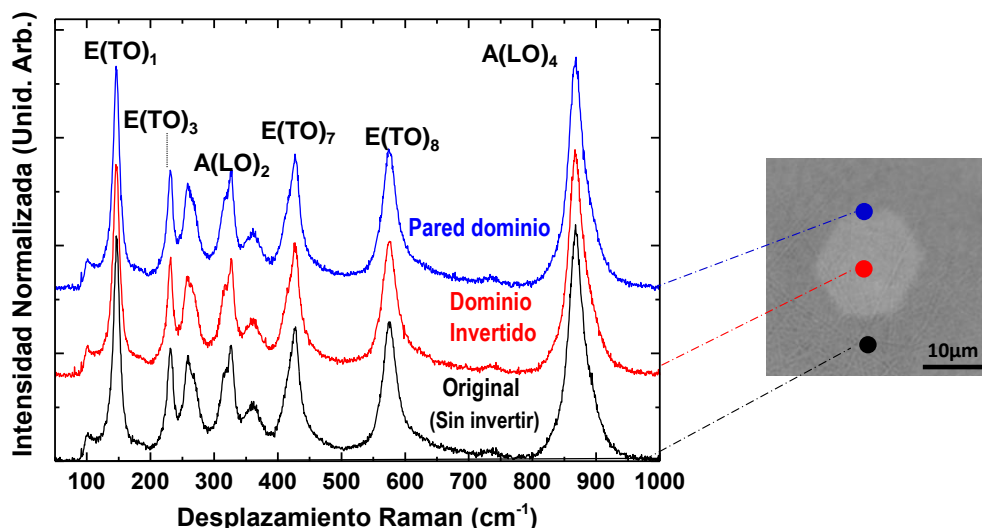


Figura 5.14. Espectros Raman sin polarizar en un corte z obtenidos de la pared de dominio (línea azul), el área irradiada (línea roja) y la zona sin irradiar (línea negra). El carácter de los principales modos Raman se ha incluido en la figura.

La Figura 5.15 (a, b) muestran cuatro Mapas 2D Raman en los cuales se ha representado variaciones en intensidad de los modos $E(\text{TO})_7$ y $E(\text{TO})_9$ (Figura 5.15 (a)), y desplazamientos Raman en los modos $A(\text{LO})_2$ y $E(\text{TO})_1$ (Figura 5.15 (b)). Como se observa, las variaciones en la intensidad de dichos modos se encuentran localizadas en las paredes de dominio, mientras que las variaciones en el desplazamiento de los modos de vibración se localizan principalmente en la zona invertida. La Figura 5.15 (c, d) muestra un detalle de los modos $E(\text{TO})_9$ y $E(\text{TO})_1$ en la zona de la pared de dominio, el dominio invertido, y el área sin invertir. Se aprecia el cambio en la intensidad relativa del modo $E(\text{TO})_9$ en la pared de dominio, así como el desplazamiento hacia el rojo del modo $E(\text{TO})_1$ en el área irradiada. En este punto es importante mencionar que si bien pueden aparecer algunos errores en los parámetros del ajuste, debido a que las variaciones espectrales son mínimas y los distintos modos espectrales solapan entre ellos. En todos los casos las variaciones de los modos Raman se observan de manera continua tanto en los dominios invertidos como en las paredes de dominio (según corresponda), tal y como se refleja en los mapas Raman 5.15 (a, b).

Trabajos previos de espectroscopía Raman en dominios ferroeléctricos en LiNbO_3 han atribuido los cambios espectrales de los modos Raman tanto a la aparición de tensiones mecánicas en las paredes de dominio, como a la presencia de defectos intrínsecos en la estructura cristalina del LiNbO_3 debido a su composición congruente [Kim 2001, Gopalan 1998]. En particular, se ha establecido que estos defectos son de

naturaleza polar de forma que originan un pequeño campo eléctrico interno, el cual, debido al efecto piezo-eléctrico modifica la respuesta Raman. La naturaleza polar de estos defectos es de hecho responsable de que el valor del campo coercitivo se incremente hasta un orden de magnitud entre las composiciones de LiNbO_3 estequiométrica (sin defectos) y congruente (congruente) [Gopalan 1998], así como de los diferentes valores que tiene el campo coercitivo E_c en cristales de LiNbO_3 congruentes para invertir la polarización en una dirección u otra [Kim 2001]. En lo que se refiere a la espectroscopía Raman, la presencia de un campo interno puede ser utilizada como micro-sonda óptica para detectar y caracterizar posibles defectos y/o tensiones adicionales asociados al proceso de fabricación. Es decir, mediante la comparación con otras técnicas de fabricación.

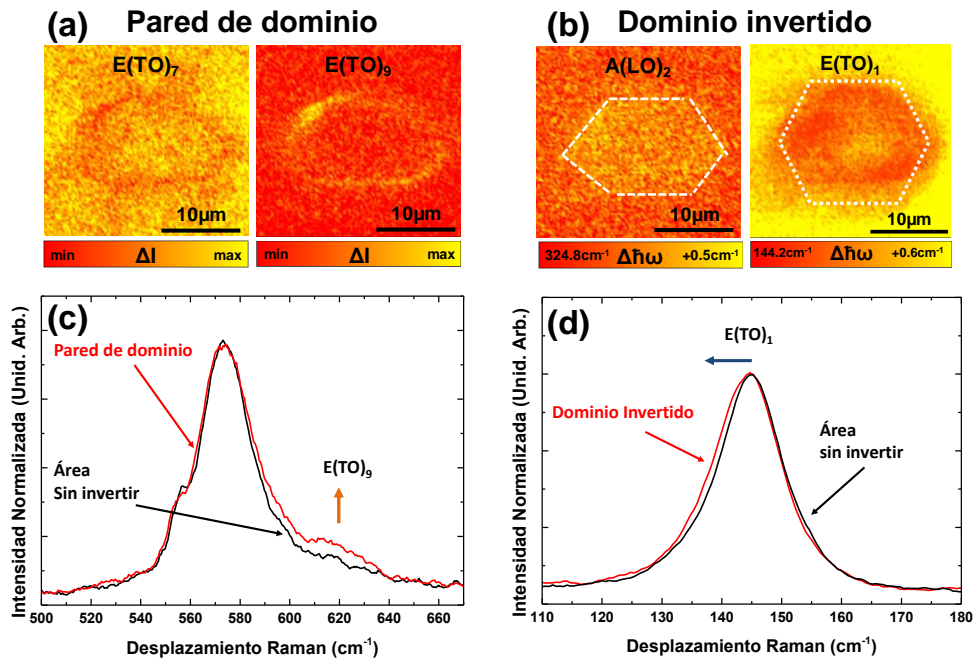


Figura 5.15. Mapas Raman obtenidos en un dominio individual donde se representan (a) variaciones en intensidad localizadas en la pared del dominio y (b) desplazamientos de los modos de vibración $A(\text{LO})_2$ y $E(\text{TO})_1$ localizados en el área invertida. (c) Detalle de los espectros correspondientes al modo $E(\text{TO})_9$ obtenidos en el área sin invertir y la pared de dominio. (d) Detalle espectral obtenido en el área sin invertir y el dominio invertido correspondiente al modo $E(\text{TO})_1$.

Los cambios observados en los distintos modos Raman se encuentran en buen acuerdo con las variaciones en intensidad y desplazamiento Raman previamente reportadas para inversión de dominios mediante electrodos planos [Stone 2011]. Esto es, la reestructuración final de la red después de la inversión de la polarización es la misma independientemente del mecanismo y la técnica de inversión utilizados. De

hecho, las variaciones en los modos Raman fueron evaluadas para todo el rango de densidades de carga aplicadas ($800 - 3000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) con objeto de localizar posibles defectos o tensiones adicionales debido a irradiaciones electrónicas de distinta intensidad. Mediante estos experimentos no se observaron diferencias significativas entre dominios irradiados con diferentes densidades de carga.

Por otro lado, en LiNbO_3 las variaciones iónicas en la dirección del eje polar (Z) están asociadas con desplazamientos en los modos Raman A_1 , mientras que los desplazamientos cristalinos a lo largo de los ejes transversales X-Y están relacionados con los fonones E [Ridah 1997, Mouras 2000]. En este sentido, la variación observada en ambos tipos de modos de vibración, indica que el campo eléctrico generado por los defectos polares no sólo tiene efectos en la dirección del eje polar, sino que también genera cambios estructurales en la dirección transversal. Es más, dado que los modos Raman $E(\text{TO})_1$ y $E(\text{TO})_8$ también sufren un desplazamiento Raman en las paredes de dominio, se puede concluir que existe una interacción entre los defectos intrínsecos y las paredes de dominio [Gopalan 2007, Stone 2013, Stone 2012]. Estas interacciones podrían estar relacionadas con los mecanismos de interacción entre dominios vecinos adyacentes que previamente se han observado

Finalmente, las variaciones en intensidad observadas en las paredes de dominio pueden ser entendidas simplemente como una fuerte rotura de la simetría en estas áreas que modifica las reglas de selección [Stone 2013, Stone 2012], y por tanto la intensidad relativa de los modos $E(\text{TO})_9$, $E(\text{TO})_7$, y $A(\text{LO})_4$, en dichas zonas.

5.3.3 Espectroscopía de fluorescencia

Los iones de Yb^{3+} incorporados a la estructura cristalina del LiNbO_3 pueden ser empleados como sonda óptica alternativa para analizar posibles defectos y alteraciones de la red cristalina. En LiNbO_3 los iones trivalentes de tierras raras sustituyen a los iones Li^+ , manteniendo sus posiciones ligeramente desplazadas a lo largo del eje ferroeléctrico debido a diferentes efectos de compensación de carga. De esta forma, los iones de tierras raras pueden presentar entornos de red ligeramente distintos dando lugar a la presencia de centros ópticos no equivalentes [Lorenzo 1995]. Cuando se invierte la polarización espontánea, debido al reordenamiento de la red cristalina, las características espectrales de estos centros de emisión se ven alteradas, por lo que la

luminiscencia es sensible a cambios en la dirección de la polarización espontánea [Dierolf 2003, Molina 2007].

Espectroscopía de micro-fluorescencia a baja temperatura

Con el fin de analizar el efecto de la irradiación electrónica y de la inversión de la polarización en las propiedades espectroscópicas de los iones de Yb^{3+} se realizaron experimentos de espectroscopía de micro-fluorescencia a baja temperatura (10 K). La Figura 5.16 (a) muestra los espectros de emisión a baja temperatura (10 K) cuando se excita la transición $^2\text{F}_{7/2}(0) \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}(2')$ de los iones de Yb^{3+} en LiNbO_3 (920 nm) para las regiones invertida (línea roja) y original (línea azul). Para favorecer su comparación ambos espectros se encuentran desplazados verticalmente. Se pueden observar cuatro bandas principales de emisión centradas aproximadamente en 980 nm, 1005 nm, 1030 nm, y 1060 nm, asociadas con las transiciones radiativas desde el primer subnivel energético Stark excitado $^2\text{F}_{5/2}(0')$ hasta los cuatro subniveles energéticos Stark del estado fundamental $^2\text{F}_{7/2}(0,1,2,3)$. La Figura 5.16 (b) muestra gráficamente el esquema de niveles asociado al ion Yb^{3+} en LiNbO_3 . Las principales transiciones ópticas se encuentran indicadas mediante flechas (absorción en flechas azules, emisión en flechas rojas).

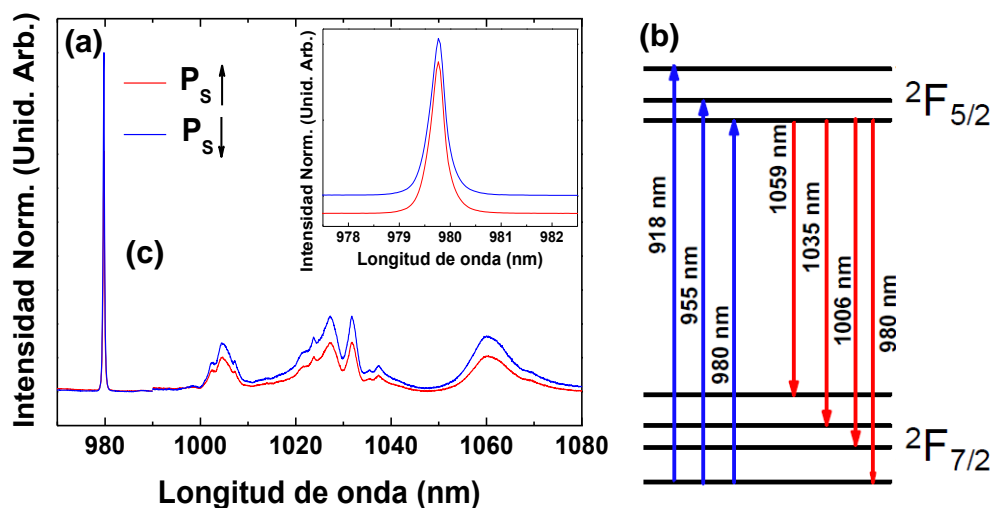


Figura 5.16 (a) Comparación de los espectros de luminiscencia del Yb^{3+} en LiNbO_3 a baja temperatura entre los dominios invertidos y el área sin irradiar, los espectros se han desplazado para facilitar la comparación. En el recuadro se muestra un detalle de los espectros de la transición $^2\text{F}_{5/2}(0') \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}(0)$ para las regiones invertidas y sin invertir. (b) Esquema de niveles energéticos del Yb^{3+} en LiNbO_3 .

Por último, en el recuadro de la Figura 5.16 (a) se muestra un detalle de los espectros de emisión correspondientes con la transición óptica $^2F_{5/2}(0') \rightarrow ^2F_{7/2}(0)$ en las regiones invertida y original. Esta transición óptica es la más sensible a variaciones en los entornos de los iones de Yb³⁺. Como se observa, las características espectrales de esta banda de emisión son similares para ambas regiones. Este hecho contrasta con resultados anteriores en LiNbO₃ dopado con Nd³⁺ y Er³⁺, donde la estructura cristalina sufría alteraciones, lo que a su vez involucraba cambios espectroscópicos en los centros de emisión de Nd³⁺ y Er³⁺ [Dierolf 2003, Molina 2007]. La diferencia en este caso puede deberse al pequeño radio iónico del Yb³⁺ (el Yb³⁺ es el ion lantánido con el radio iónico menor), de forma que al incorporarse a la matriz de LiNbO₃, este únicamente ocupa un único centro de emisión [Montoya 1999] causando una distorsión menor en la red.

Espectroscopía de micro-fluorescencia a temperatura ambiente

El espectro de fluorescencia de los iones de Yb³⁺ en la matriz de LiNbO₃ a temperatura ambiente bajo excitación láser a 920 nm se muestra en la Figura 5.17 (a). Además de las cuatro transiciones observadas a baja temperatura, se distingue una banda de emisión adicional centrada en 950 nm. Esta nueva banda corresponde a la transición radiativa $^2F_{5/2}(1') \rightarrow ^2F_{7/2}(0)$ debido a que el nivel energético $^2F_{5/2}(1')$ está poblado térmicamente.

La Figura 5.17 (b, c) muestra dos mapas bidimensionales de micro-fluorescencia centrados en un dominio ferroeléctrico hexagonal cuando se representa la posición de las transiciones radiativas $^2F_{5/2}(0') \rightarrow ^2F_{7/2}(2)$ y $^2F_{5/2}(0') \rightarrow ^2F_{7/2}(3)$. En ellos, el dominio es claramente apreciable con respecto al resto (área no invertida), debido a un desplazamiento hacia el rojo de ~0.7 nm para la transición $^2F_{5/2}(0') \rightarrow ^2F_{7/2}(3)$, y de ~0.5 nm para la transición $^2F_{5/2}(0') \rightarrow ^2F_{7/2}(2)$. El mismo análisis se llevó a cabo para la transición $^2F_{5/2}(0') \rightarrow ^2F_{7/2}(0)$. En este caso, los mapas 2D de fluorescencia no mostraron ninguna diferencia en toda su extensión. Es decir, mientras las transiciones $^2F_{5/2}(0') \rightarrow ^2F_{7/2}(2, 3)$ sufren variaciones espectroscópicas en el dominio invertido, la transición $^2F_{5/2}(0') \rightarrow ^2F_{7/2}(0)$ no se ve afectada.

Dado que los espectros de luminiscencia obtenidos a baja temperatura no muestran cambios significativos, las variaciones encontradas a temperatura ambiente pueden relacionarse con el acoplamiento electrón-fonón. De hecho, el Yb³⁺ presenta un

fuerte acoplamiento electrón-fonón debido a su configuración electrónica. Este acoplamiento es particularmente intenso en LiNbO_3 donde se ha reportado que la estructura de absorción es una réplica del espectro Raman bajo ciertas configuraciones [Montoya 2001]. De esta manera, las pequeñas variaciones energéticas en los modos vibracionales de la red cristalina tras la inversión de la polarización espontánea se ven también reflejadas en el espectro de emisión del Yb^{3+} . El mismo hecho, explica que se observen variaciones en las transiciones centradas en 1028 nm y 1062 nm, con fuerte acoplamiento electrón-fonón, mientras que no se observan cambios espectroscópicos en la transición $^2\text{F}_{5/2}(0') \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}(0)$, centrada en 980 nm. El hecho de que no aparezcan cambios en esta última transición confirma que las propiedades luminiscentes del Yb^{3+} no se ven modificadas, de forma que las propiedades láser y espectroscópicas permanecen inalteradas.

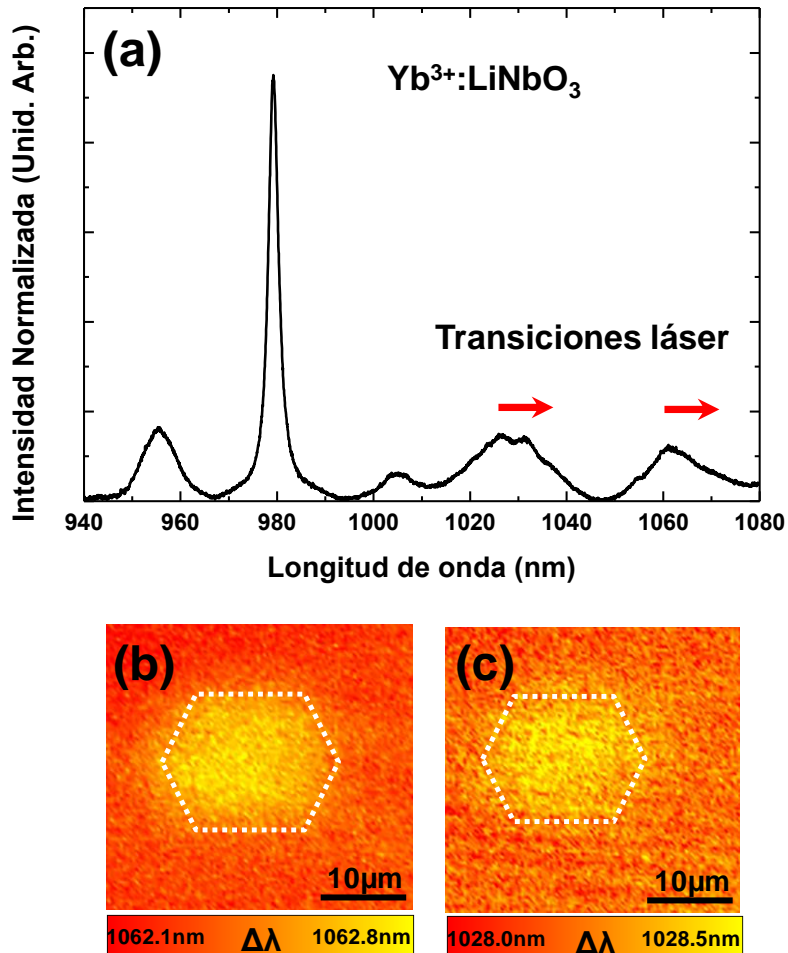


Figura 5.17 (a) Espectro de luminiscencia a temperatura ambiente del Yb^{3+} en LiNbO_3 . (b, c) Mapas 2D de luminiscencia para un dominio individual, donde se representa el desplazamiento hacia el rojo de las transiciones láser $^2\text{F}_{5/2}(0') \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}(2)$ y $^2\text{F}_{5/2}(0') \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}(3)$, respectivamente.

5.3.4 Generación de segundo armónico

Por último, y como herramienta complementaria para evaluar posibles defectos y variaciones en la estructura cristalina se empleó espectroscopía no lineal, basada en procesos de generación de segundo armónico a escala micrométrica. En los procesos de generación de segundo armónico un campo electromagnético oscilando a una frecuencia ω interacciona de forma no lineal con el material generando un nuevo campo electromagnético oscilando al doble de frecuencia. Este proceso es extremadamente sensible a la simetría, y por tanto, a posibles modificaciones estructurales. De hecho, es una técnica muy extendida para la visualización de superficies e interfaces, la realización de imágenes en estructuras de dominios, o la observación de células y tejidos biológicos [Bozhevolnyi 1998, Fiebig 2002, Campagnola 2002]. Por tanto, el análisis de la señal de SHG en las paredes de dominio, donde se produce una rotura de simetría, se presenta como una herramienta ideal para tratar de evaluar la influencia de estrés mecánico en las inmediaciones de las mismas, así como para detectar defectos intrínsecos en las áreas irradiadas mediante DEBW.

De hecho, y dado que la eficiencia de generación de segundo armónico en dominios ferroeléctricos antiparalelos es la misma, si el proceso de irradiación no ha producido variaciones en la estructura cristalina, no deberían observarse variaciones en la intensidad de SHG entre el dominio invertido y el área sin invertir. Por otro lado, en el caso de las paredes de dominio, la rotura de la simetría debe reflejarse en la intensidad en la generación de SH. Es más, se ha reportado que el valor de los coeficientes no lineales aumenta en las paredes de dominio [Deng 2010, An 2012]. Por tanto, el estudio localizado de la respuesta no lineal tanto en los dominios invertidos como en las paredes de dominio es de particular interés.

En la Figura 5.18 (a) se muestra un mapa bidimensional donde se representa la intensidad de SHG en un dominio ferroeléctrico hexagonal. La Figura 5.18 (b) muestra la intensidad normalizada de SHG a lo largo del dominio invertido. Como se observa, la intensidad de SHG es idéntica tanto en el dominio invertido como en el área sin irradiar, corroborando que no se producen defectos en la estructura cristalina durante el proceso de irradiación. Por otro lado, se encuentran dos máximos en la intensidad de SHG en las posiciones espaciales que atraviesan la pared de dominio. La anchura a media altura de estos picos es de unos $1.5 \mu\text{m}$, este valor está sin embargo limitado por la resolución

espacial en la dirección X. La señal de SHG se ve extremadamente intensificada en las paredes de dominio, en buen acuerdo con el aumento del coeficiente no lineal efectivo asociado a la rotura de simetría.

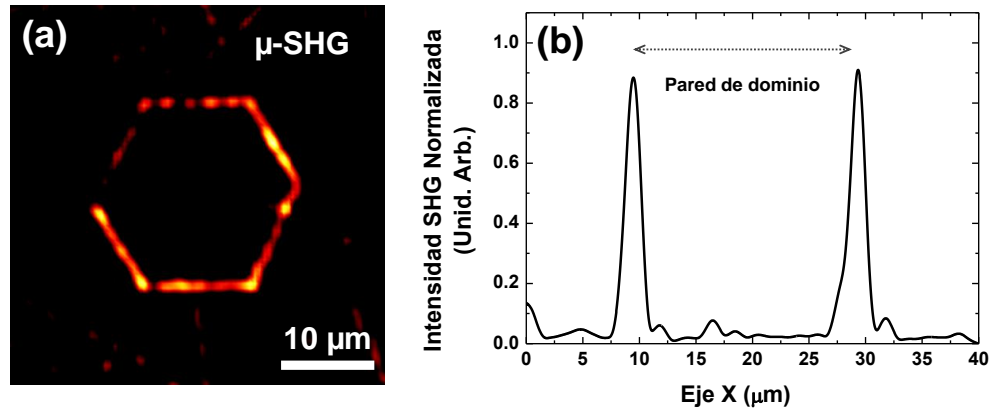


Figura 5.18 (a) Mapa 2D de la intensidad relativa de SHG en un dominio individual. (b) Intensidad normalizada de SHG a lo largo del mismo dominio invertido en el eje x del mapa 2D.

5.5 Conclusiones

Fabricación de arreglos 2D de dominios ferroeléctricos alternos

Se ha analizado la influencia del voltaje y la densidad de carga en el tamaño y la forma final de dominios ferroeléctricos en cristales puros y dopados (Nd^{3+} e Yb^{3+}) de LiNbO_3 invertidos mediante escritura directa con haz de electrones. Asimismo, se han obtenido los valores de la densidad de carga umbral, así como la evolución del crecimiento lateral en función de la carga aplicada para tamaños de motivo en un rango desde los 0.5 μm hasta 10 μm .

El mecanismo de formación de dominios a través de la técnica de DEBW se ha explicado en términos de la minimización de la energía libre utilizando un modelo similar al utilizado en la formación de dominios a través de HVAFM.

Se ha evaluado el efecto que tienen los dominios adyacentes en la inversión de la polarización espontánea. La proximidad de dominios, o de paredes de dominios, facilita el proceso de inversión, siendo necesaria una menor densidad de carga para obtener el mismo tamaño de dominio. Se ha demostrado interacciones entre dominios distanciados espacialmente en el rango de los micrómetros.

Mediante la técnica DEBW se ha demostrado por primera vez la posibilidad de obtener estructuras periódicas ordenadas 2D de dominios ferroeléctricos alternos en LiNbO_3 , donde tanto el diámetro de los dominios como la separación entre ellos se ha reducido hasta 1 μm . Dichos arreglos bidimensionales se han obtenido de manera controlada en áreas de gran extensión ($0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$) y configuración volumétrica (espesor $\sim 0.5 \text{ mm}$), permitiendo por tanto su utilización directa en aplicaciones fotónicas.

Se han obtenido dominios submicrométricos en pequeñas regiones espaciales. A pesar de que no ha sido posible la fabricación de dominios submicrométricos en áreas extensas, este resultado demuestra la posibilidad de fabricar con cierto control estructuras con dominios y periodicidades aún menores en un futuro.

Caracterización espectroscópica

Las estructuras fabricadas se han analizado mediante espectroscopía Raman confocal, micro-luminiscencia y SHG con resolución espacial a escala micrométrica. Este análisis espectroscópico ha confirmado que la inversión de dominios mediante la técnica de DEBW no altera la estructura cristalina del LiNbO_3 , ni las propiedades ópticas de los iones de Yb^{3+} en dicha matriz.

En particular, el análisis de espectroscopía Raman confocal muestra ciertas variaciones en algunos de los modos de vibración debidas a defectos polares. Sin embargo, las diferencias estructurales son similares para las distintas técnicas y mecanismos de inversión de la polarización espontánea. Es decir, la reordenación de la red cristalina es independiente tanto de la técnica, como del mecanismo responsable de la inversión de la polarización espontánea. Por otro lado, dado que algunos modos Raman sufren un desplazamiento en las paredes de dominio, se puede concluir una interacción entre los defectos intrínsecos y las paredes de dominio.

Se ha realizado un análisis de micro-fluorescencia a baja temperatura (10 K) y temperatura ambiente en las estructuras fabricadas. La emisión del Yb^{3+} en LiNbO_3 a baja temperatura no revela cambios, indicando que no se producen variaciones en el entorno de los iones de Yb^{3+} . Sin embargo, mapas 2D de luminiscencia a temperatura ambiente revelan pequeños desplazamientos en dos transiciones energéticas de los iones de Yb^{3+} , estos desplazamientos están asociados al fuerte acoplamiento electrón-fonón

en dichas transiciones. Gracias a ello es posible utilizar la fluorescencia como herramienta para visualizar dominios de manera no destructiva.

La generación de segundo armónico a escala micrométrica ha revelado un fuerte incremento en la señal de SHG en las paredes de dominio. Esta variación en la eficiencia de generación se atribuye a la rotura de simetría presente en las paredes de dominio. No se encontraron otros centros de intensificación de la señal de SHG, como podrían ser defectos y dislocaciones debidas a la irradiación electrónica.

CAPÍTULO 6

Fabricación y caracterización de arreglos ordenados de hetero-estructuras fluorescentes a escala micrométrica

Este capítulo está dedicado a la fabricación y caracterización espectroscópica de arreglos ordenados 2D de hetero-estructuras fluorescentes a escala micrométrica. Los arreglos ordenados se han fabricado mediante la incorporación de nanopartículas de CaTiO_3 activadas ópticamente con iones fluorescentes de Er^{3+} en micro-cavidades practicadas en $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}^{3+}$. Las hetero-estructuras fabricadas se evalúan como emisores de luz en un amplio rango espectral y se demuestra que es posible obtener micro-estructuras con geometrías y dimensiones innovadoras en la generación y control de la luz. Además, se examina la existencia de fenómenos de transferencia de energía entre iones láser confinados espacialmente en estructuras anulares con dimensiones micrométricas.

6.1 Introducción

La manipulación y control de la radiación electromagnética mediante el ordenamiento de estructuras en 1D, 2D o 3D con periodicidades en el rango (sub)micrométrico y resolución a escala nanométrica constituye actualmente uno de los principales retos en el campo de la tecnología fotónica. Desde el punto de vista tecnológico, se considera de crucial interés el desarrollo de dispositivos compactos, versátiles y multifuncionales con capacidad para el control espacial y espectral de luz a escalas reducidas.

En los últimos años se ha realizado un esfuerzo muy importante en el desarrollo de nuevos dispositivos fotónicos mediante el uso de gran variedad de materiales y configuraciones (así como de técnicas de fabricación). Sin embargo, el estudio de arreglos ordenados de micro- y nano estructuras que impliquen el control espacial de iones luminiscentes de tierras raras (RE^{3+}), con el fin de obtener fenómenos de confinamiento de la radiación, no ha sido prácticamente abordado hasta la fecha.

Los dominios ferroeléctricos de polaridad opuesta presentan ritmos de ataque químico diferentes. De manera que partiendo de las super-estructuras de dominios ferroeléctricos obtenidas mediante la técnica de escritura directa con haz de electrones (EBW) y mediante técnicas de ataque químico selectivo es posible obtener arreglos bi-dimensionales de micro-cavidades con profundidad controlada en las que es posible incorporar nanopartículas fluorescentes. Los primeros trabajos en esta línea de investigación comenzaron a abordarse en 2009. En concreto, se demostró la incorporación de nanopartículas de CaTiO_3 activadas ópticamente con iones Er^{3+} en micro-cavidades practicadas en $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$. Asimismo, se puso de manifiesto que el procedimiento utilizado permite el control micrométrico de unidades luminiscentes basadas iones de tierras raras proporcionando dispositivos de emisión multicolor en arreglos micrométricos ordenados [García-Santizo 2010].

Estudios posteriores demostraron que el tratamiento térmico necesario para consolidar las nanopartículas fluorescentes de CaTiO_3 en las micro-cavidades practicadas en LiNbO_3 da lugar a la formación de un nuevo compuesto mixto en la interfase entre los dos materiales en el que las propiedades ópticas de los iones luminiscentes se ven alteradas. Dicho compuesto presenta forma de corona y ha sido

identificado como CaNb_2O_6 . Asimismo, se demostró que dicho compuesto es a su vez ópticamente activo proporcionando micro-estructuras alternativas con geometrías y dimensiones innovadoras en la generación y control de luz.

La Figura 6.1 (a, b) muestra una imagen óptica del patrón de micro-estructuras fabricado y un mapa 2D de luminiscencia correspondiente a la emisión espectral del Er^{3+} , respectivamente. Como se observa, para el rango espectral seleccionado, sólo las microcavidades activadas con Er^{3+} presentan luminiscencia mostrando en todos los casos una excelente correlación con la imagen óptica. De la misma manera seleccionando la banda de emisión del Nd^{3+} desde su nivel metaestable, se detecta la emisión procedente del sustrato (centrada en 880 nm) y se obtiene la misma imagen pero con los colores invertidos [Molina, Ramírez 2009].

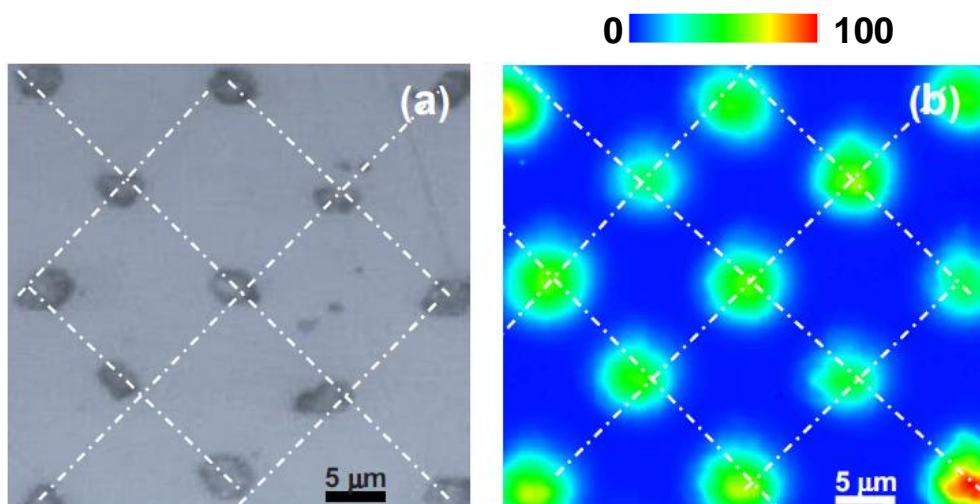


Figura 6.1 (a) Imagen óptica de un patrón de hetero-estructuras. (b) Mapa de luminiscencia en el que se ha seleccionado la emisión correspondiente a la región verde del espectro del Er^{3+} [Molina, Ramírez 2009].

Además, se ha demostrado la incorporación de los iones de Nd^{3+} procedentes del sustrato en la micro-estructura de CaNb_2O_6 y su emisión localizada en dichas micro-estructuras [García-Santizo 2010]. Este sistema, es por tanto capaz de generar emisiones procedentes del ión Nd^{3+} , o las correspondientes al Er^{3+} (desde UV al IR), con el consiguiente control espacial y espectral de la radiación electromagnética.

En este capítulo, se estudiarán las condiciones óptimas para la obtención de micro-estructuras anulares ópticamente activas y ordenadas a escalas micrométricas basadas en las estructuras de dominios ferroeléctricos fabricadas en $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}^{3+}$.

En este contexto, el LiNbO_3 se presenta como un material muy atractivo como sustrato para la micro-estructuración. Sus propiedades acusto-ópticas, electro-ópticas y no lineales, junto con su rango de transparencia y la posibilidad de impurificar la matriz con diversos dopantes lo convierten en un candidato óptimo para la obtención de numerosos dispositivos fotónicos basados en micro-estructuras. Por otro lado, los iones trivalentes de tierras raras tienen un rico espectro óptico, una alta eficiencia cuántica, y presentan emisiones poco sensibles a la temperatura, razones por lo que han tenido y tienen un papel muy importante en el desarrollo de láseres de estado sólido.

A lo largo del capítulo se detalla la fabricación de arreglos ordenados de hetero-estructuras luminiscentes con forma de micro-anillos, así como su caracterización espectroscópica, que es llevada a cabo mediante técnicas de micro-luminiscencia en un microscopio confocal. Se demuestra la incorporación de distintos iones de tierras raras trivalentes en los micro-anillos de CaNb_2O_6 , así como la presencia de procesos localizados de transferencia de energía entre los iones Yb^{3+} y Er^{3+} .

6.2 Fabricación de arreglos ordenados de hetero-estructuras fluorescentes

El proceso de fabricación puede dividirse en tres etapas; la fabricación del patrón de micro-cavidades mediante ingeniería de dominios ferroeléctricos y posterior ataque químico selectivo, la activación óptica, y finalmente la consolidación de las hetero-estructuras.

El patrón de micro-cavidades se fabrica a partir la estructuración 2D de dominios ferroeléctricos que se ha analizado en capítulos previos, y posterior ataque químico. Para ello, se emplea como sustrato el sistema $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}^{3+}$. La Figura 6.2 (a) muestra un motivo hexagonal resultado de la irradiación y el ataque químico. La forma de la micro-cavidad refleja claramente la simetría hexagonal del LiNbO_3 . Es importante destacar la homogeneidad tanto en las paredes de dominio como en el fondo la micro-cavidad por ser de utilidad a la hora utilizar estos huecos como resonadores ópticas.

Una vez obtenidos los arreglos bidimensionales de micro-cavidades, su activación óptica se realizó mediante la incorporación de nanopartículas fluorescentes de CaTiO_3 dopadas con Er^{3+} . El titanato de calcio es una perovskita que cristaliza en el

sistema ortorrómbico con grupo espacial Pbnm a temperatura ambiente, y es una matriz que permite la incorporación de tierras raras [Bassoli 2008, Hanajiri 1997]. Los iones de tierras raras dentro de esta matriz sustituyen al ion Ca^{2+} . Su alto índice de refracción ($n \sim 2.4$ a 500 nm) lo convierte en un candidato excelente para posibles fenómenos de confinamiento óptico. En este trabajo hemos utilizado nanocristales de $\text{CaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$ con un tamaño promedio de 50 nm preparados por el método SOL-GEL [Deren 2008]. La concentración de Er^{3+} es del 3%. Las nanopartículas se incorporaron sobre un sustrato de $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}^{3+}$, mediante un método manual que consiste en cubrir la superficie estructurada con los nanocristales y arrastrarlos usando una espátula.

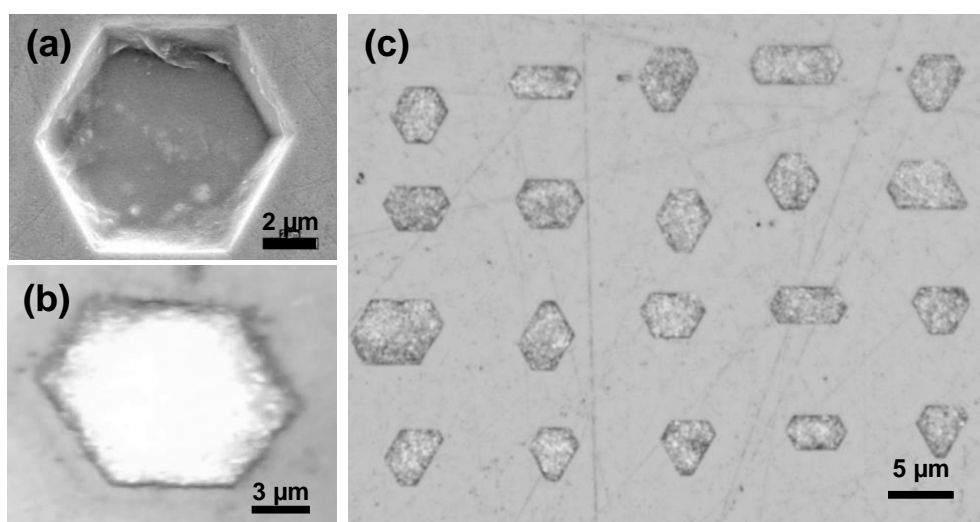


Figura 6.2 (a) Imagen SEM de una micro-cavidad hexagonal obtenida tras el ataque químico selectivo. (b) Imagen óptica de una micro-cavidad hexagonal rellena con nanopartículas de CaTiO_3 después de someterla a un tratamiento térmico a 700°C [Molina, Ramírez 2009]. (c) Imagen SEM de los nanocristales de CaTiO_3 embebidos en las micro-cavidades tras el tratamiento térmico.

Finalmente con objeto de consolidar los nanocristales a las micro-cavidades se realizaron dos tratamientos térmicos a distinta temperatura. La Figura 6.2 (b) una imagen óptica de una heteroestructura hexagonal tras el proceso de consolidación mediante un tratamiento térmico, en el cual se sometió a la muestra a una temperatura de 700°C durante una hora. la Figura 6.2 (c) muestra la red ordenada de micro-estructuras obtenida como resultado del proceso descrito anteriormente. Como se observa, la periodicidad de la estructura 2D de dominios ferroeléctricos se mantiene tras el proceso de fabricación de las hetero-estructuras.

Por otro lado, la Figura 6.3 (a) muestra una hetero-estructura hexagonal tras un tratamiento térmico a 900°C durante una hora. Como se observa, se origina una micro-estructura bordeando la micro-cavidad, en la interfase entre el sustrato y las nanopartículas. La Figura 6.3 (b) muestra una imagen SEM ampliada donde es posible apreciar la nueva micro-estructura. La extensión de dichas micro-estructuras puede variar entre 1 μm y 3 μm . La formación de este compuesto ha sido reportada previamente en sustratos de $\text{LiNbO}_3\text{:MgO:Nd}^{3+}$ [Molina, Ramírez 2009]. La simetría C_3 explica que la disposición espacial del nuevo compuesto no tenga ninguna dirección preferente en el plano c , dependiendo su formación únicamente del correcto llenado de las micro-cavidades y las condiciones del tratamiento térmico. Por último, la Figura 6.3 (c) muestra una red cuadrada de micro-estructuras obtenidas mediante este tratamiento térmico a alta temperatura. Como se aprecia, el nuevo micro-compuesto se forma en la interfase de todas las micro-cavidades.

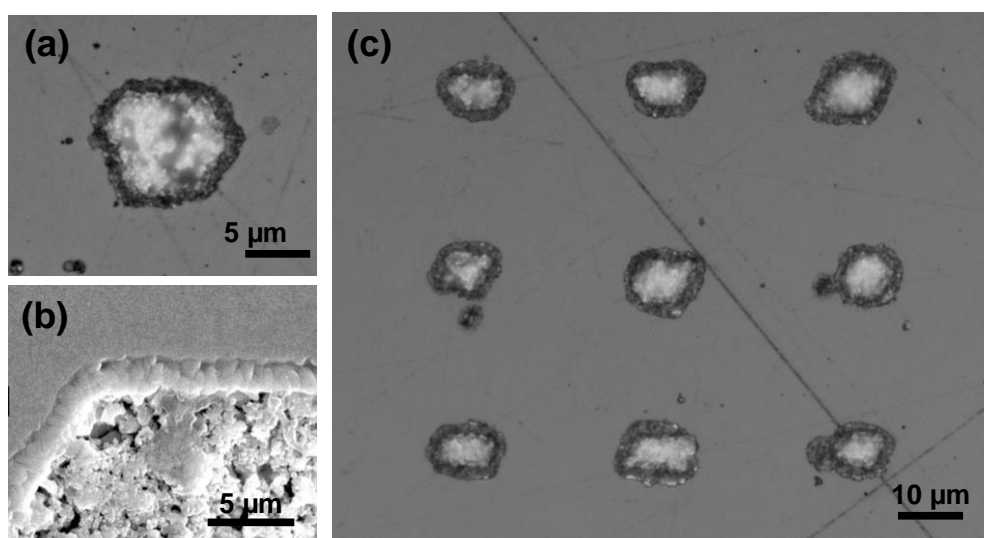


Figura 6.3 (a) Imagen óptica de una hetero-estructuras hexagonal tras someterlas a un tratamiento térmico a 900°C. Se observa un nuevo compuesto en la intercara entre el sustrato y las nanopartículas. (b) Imagen SEM que muestra un detalle del compuesto formado tras el tratamiento térmico a 900°C en las intercara entre el sustrato y las nanopartículas [Molina, Ramírez 2009]. (c) Red cuadrada de hetero-estructuras formada tras el tratamiento térmico a alta temperatura.

El CaNb_2O_6 , perteneciente a la familia de las columbitas (grupo espacial Pbcn), se origina debido a la reacción de estado sólido que tiene lugar entre el LiNbO_3 monocristalino y las nanopartículas de CaTiO_3 a altas temperaturas. Su índice de refracción varía desde 2.07 a 2.2 y su rango de transparencia está entre 0.3 μm y 5.5

μm . Además se ha demostrado su capacidad para actuar como matriz láser [Ballman 1963].

Como se comentó en el capítulo 5, la forma de los motivos irradiados es siempre hexagonal, debido a que los dominios ferroeléctricos en LiNbO_3 tienen a tomar esta forma, siendo dificultoso obtener dominios con diferente forma. De esta forma, con el fin de obtener dominios en geometría circular se sometió a las estructuras 2D de dominios ferroeléctricos hexagonales a un tratamiento térmico a 900° durante una hora. Tras este proceso, la forma hexagonal de los dominios ferroeléctricos evoluciona hacia un perfil circular. La Figura 6.4 (a) muestra un patrón de dominios ferroeléctricos circulares obtenidos tras dicho tratamiento térmico. El hecho de que la forma de los dominios cambie tras dicho tratamiento térmico está relacionado con la inestabilidad de los dominios ferroeléctricos a una temperatura próxima a la de transición ferroeléctrica-paraléctrica.

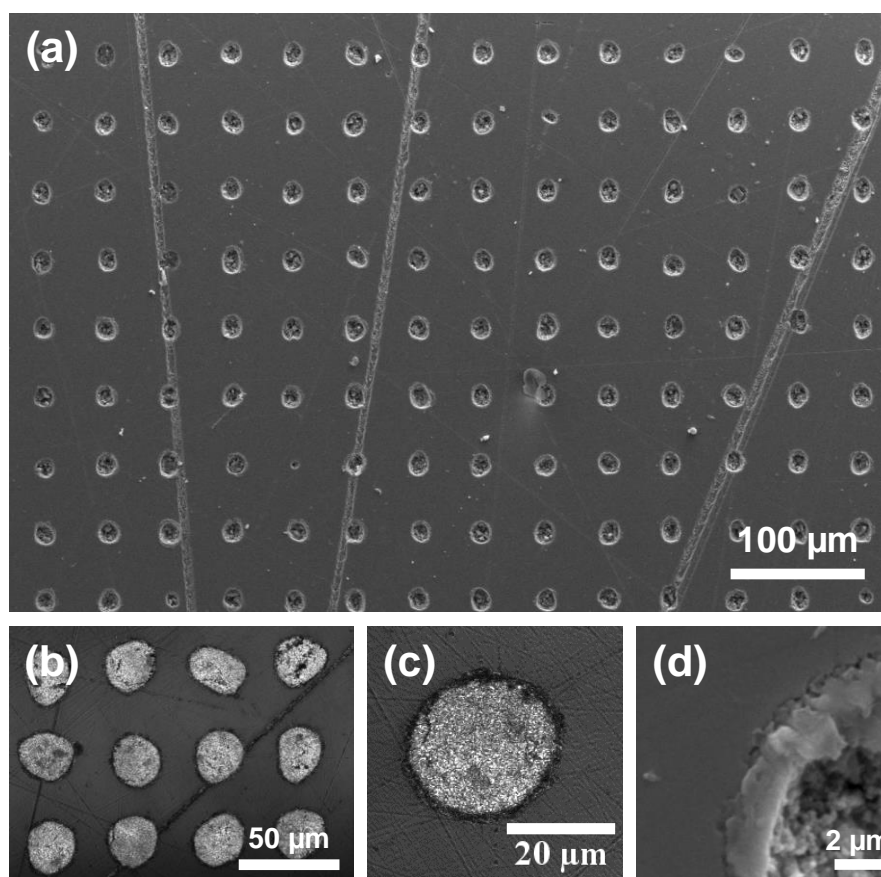


Figura 6.4 (a) Imagen óptica de una red cuadrada de dominios ferroeléctricos circulares obtenida tras un tratamiento térmico a 900°C . (b, c) Imágenes ópticas de una red cuadrada y una micro-cavidad cuasi-circular de hetero-estructuras después de someterlas a un tratamiento térmico a 900°C , respectivamente. (d) Imagen SEM donde se aprecia la micro-estructura anular de CaNb_2O_6 .

Tras la transformación de forma (hexagonal \rightarrow circular) de los dominios, las siguientes etapas de fabricación son similares: ataque químico selectivo para fabricar micro-cavidades circulares, incorporación de las nanopartículas de CaTiO_3 , y tratamiento térmico para consolidar las nanopartículas en las micro-cavidades. La Figura 6.4 (b) muestra una hetero-estructura circular individual en su estado final después de todo el proceso. La Figura 6.4 (c) muestra un detalle de la micro-estructura anular de CaNb_2O_6 formada tras el tratamiento térmico a alta temperatura. Por último, la Figura 6.4 (d) muestra una red cuadrada de hetero-estructuras circulares. Como se observa, el resultado es similar al obtenido para las estructuras hexagonales.

La fabricación de micro-anillos basados en sustratos de LiNbO_3 dopados con tierras raras presenta una gran ventana para la obtención de dispositivos y aplicaciones fotónicas novedosas. De hecho, la fabricación de micro-anillos ha demostrado tener aplicaciones como resonadores, moduladores y multiplexadores [Guarino 2007, Little 1998, Klein 2005], sin embargo, existen pocos trabajos concernientes a micro-anillos ópticamente activos [Chen 2009, Yanagi 2009].

6.3 Caracterización espectroscópica

La caracterización óptica ha sido realizada mediante microscopía confocal, el montaje experimental es igual al detallado en la sección 5.2.2 de esta memoria. Como láseres de excitación se utilizaron un láser de Ar^+ emitiendo a 488 nm y un láser continuo sintonizable de Ti-Zafiro. El haz láser fue focalizado en la muestra mediante un objetivo de microscopio, y la luminiscencia fue recogida por el mismo objetivo (Aumento 100x, Apertura numérica $\text{NA} = 0.9$ en aire) y conducida hasta un espectrofotómetro, donde la señal es analizada mediante una CCD de Si y/o de InGaAs.

La respuesta luminiscente de los iones de Er^{3+} en las hetero-estructuras bajo excitación directa (488 nm para las emisiones verde y roja, y 980 nm para la emisión infrarroja) se analizó focalizando el haz láser en dos regiones espaciales diferenciadas de la micro-estructura -nanopartículas de $\text{CaTiO}_3\text{:Er}^{3+}$ y micro-estructura anular de CaNb_2O_6 - y se detectó la luminiscencia en las tres regiones espectrales de emisión del Er^{3+} (verde 515-570 nm, roja 645-680nm, e infrarroja 1450-1600 nm).

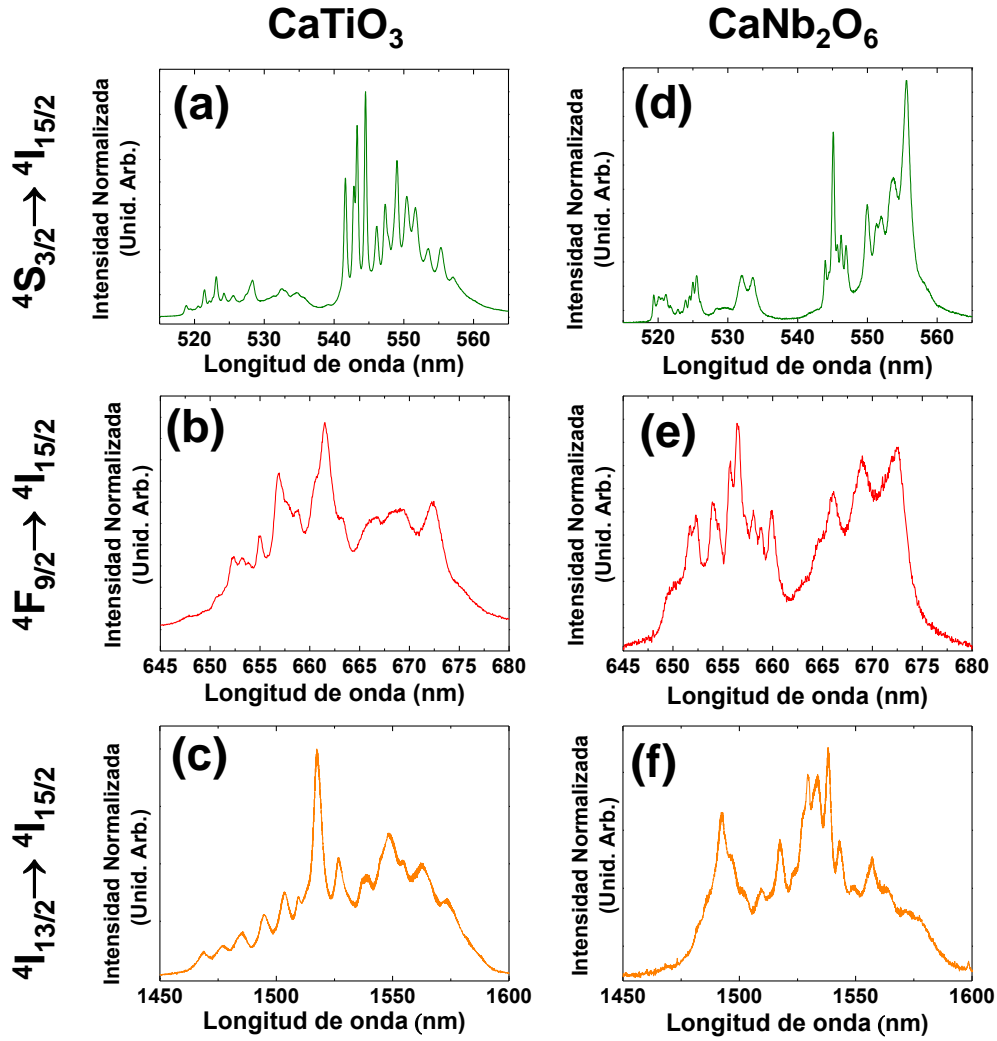


Figura 6.5. Espectros de luminiscencia de la región espectral verde, roja e infrarroja del Er^{3+} en (a-c) las nanopartículas de CaTiO_3 , respectivamente; y (d-f) la micro-estructura anular de CaNb_2O_6 , respectivamente. El carácter de las principales transiciones se encuentra indicado en la parte izquierda de la figura.

La Figura 6.5 muestra los espectros de las dos regiones espectrales cuando se recoge la luminiscencia de las nanopartículas de $\text{CaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$ agregadas a la micro-estructura y de la estructura de micro-anillo de CaNb_2O_6 . En particular, la Figura 6.5 (a, b) muestra los espectros de luminiscencia de las regiones espectrales verde y roja, respectivamente, del Er^{3+} en las nanopartículas de CaTiO_3 bajo excitación a 488 nm. Estas emisiones luminiscentes corresponden con las transiciones entre los niveles energéticos $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (Figura 6.5 (a)) y $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (Figura 6.5 (b)) del Er^{3+} en CaTiO_3 . La Figura 6.5 (c) muestra el espectro de luminiscencia de la región espectral infrarroja del Er^{3+} en CaTiO_3 bajo excitación a 980 nm, correspondiente con la transición energética $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ del $\text{CaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$. Los espectros de luminiscencia de las nanopartículas embebidas en las micro-cavidades no presentan diferencias con los

espectros de luminiscencia de las nanopartículas de $\text{CaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$ asiladas. Asimismo, también se confirmó que características espectroscópicas de la emisión procedente de los iones de Yb^{3+} en LiNbO_3 no varía debido al proceso de fabricación de las hetero-estructuras. Por tanto, estos resultados demuestran que tanto las propiedades ópticas de luminiscencia, como las propiedades estructurales de las nanopartículas y del sustrato no se ven alteradas tras el tratamiento térmico y la reacción química a alta temperatura.

Por su parte, la Figura 6.5 (d, e) muestra los espectros de luminiscencia en las regiones espectrales verde y roja, respectivamente, cuando el láser de Ar^+ (488 nm) se focaliza en la micro-estructura anular de CaNb_2O_6 . Asimismo, la Figura 6.5 (f) muestra el espectro de luminiscencia correspondiente a la emisión infrarroja cuando el haz láser infrarrojo (980 nm) se focaliza en los micro-anillos de CaNb_2O_6 . En todos los casos se observa un conjunto de bandas bien definidas en cada una de las regiones espectrales, que son claramente diferentes a los espectros obtenidos en las mismas regiones espectrales para las nanopartículas de $\text{CaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$. Estas emisiones de luminiscencia se encuentran en buen acuerdo con las emisiones reportadas para el Er^{3+} en fibras cristalinas de CaNb_2O_6 [de Camargo2008], y pueden correlacionarse con las transiciones ópticas $^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (región verde), $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (región roja), y $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (región infrarroja), del Er^{3+} en CaNb_2O_6 (Figura 6.5 (d-f), respectivamente).

En este punto, es importante destacar que no se detectó ninguna emisión en las tres regiones espectrales cuando se analizó la emisión procedente del sustrato. Por tanto, la emisión de los iones de Er^{3+} se encuentra confinada en las hetero-estructuras circulares. Con objeto de evaluar la distribución espacial de la emisión luminiscente del Er^{3+} en estas micro-estructuras, se realizaron mapas 2D de fluorescencia en una única hetero-estructura circular, recogiendo las emisiones luminiscentes para las regiones espectrales verde, roja (ambas bajo excitación directa a 488 nm) e infrarroja (bajo excitación directa a 980 nm). La Figura 6.6 (a-c) muestra los mapas 2D de luminiscencia que se han obtenido seleccionando las emisiones correspondientes a las bandas de luminiscencia del Er^{3+} en las nanopartículas de CaTiO_3 en las regiones espectrales verde ($^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), roja ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) e infrarroja ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), respectivamente. Como se observa, la emisión multicolor de las nanopartículas de $\text{CaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$ embebidas en las micro-cavidades circulares de LiNbO_3 muestra una

intensidad de emisión homogénea en todo el área de la micro-estructura. Además, esta emisión se encuentra limitada espacialmente a las regiones circulares de los motivos.

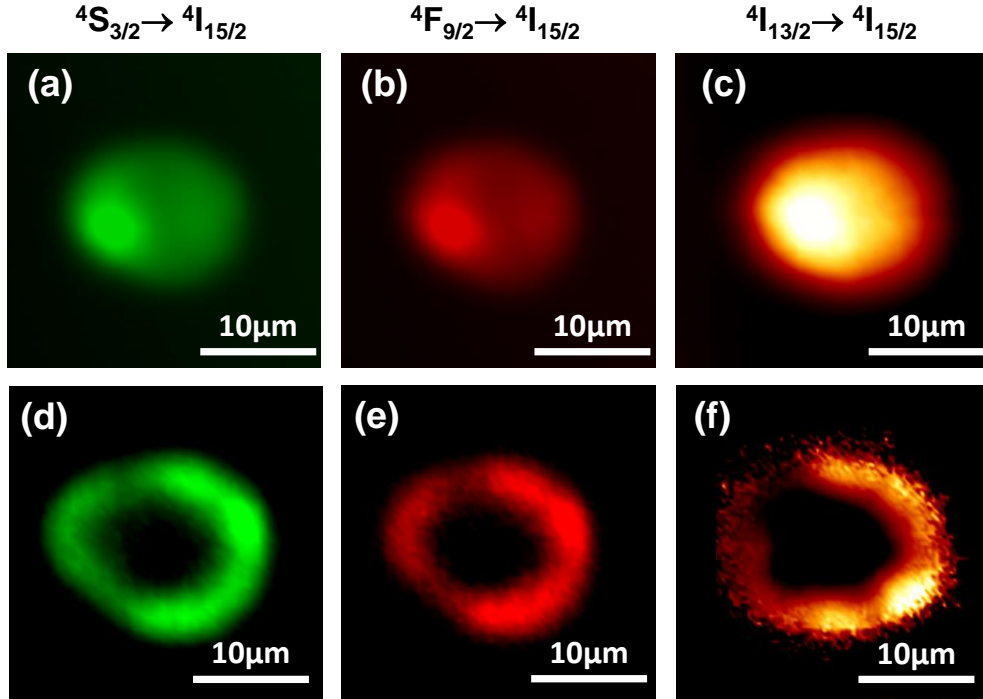


Figura 6.6. Mapas 2D de luminiscencia obtenidos seleccionando las regiones espectrales verde, roja e infrarroja de la emisión de Er^{3+} en (a-c) CaTiO_3 , y (d-f) CaNb_2O_6 .

De igual forma, la Figura 6.6 (d-f) muestra los mapas 2D de luminiscencia que se han obtenido bajo excitación directa seleccionando, en este caso, las emisiones correspondientes a las bandas de luminiscencia del Er^{3+} en CaNb_2O_6 en las regiones espectrales verde ($^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), roja ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) e infrarroja ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), respectivamente. Como se observa, en este caso las emisiones luminiscentes del Er^{3+} en CaNb_2O_6 se encuentran confinadas espacialmente en las micro-estructuras anulares correspondientes a la formación dicho compuesto. Este resultado confirma que la activación óptica de la micro-estructura anular de CaNb_2O_6 por medio de la incorporación de iones de Er^{3+} en dicha matriz se produce de manera homogénea. Además, se demuestra que la formación de esta estructura se encuentra limitada a la región interfase entre las nanopartículas de CaTiO_3 y el sustrato de LiNbO_3 . Asimismo, se confirma que los iones de Er^{3+} no se incorporan al sustrato de $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}^{3+}$. De esta forma, la fabricación de estos compuestos posibilita la obtención de micro-estructuras anulares ópticamente activas. Por último, y dado que estos micro-anillos se encuentran

dispuestas en arreglos ordenados 2D, proporcionan dispositivos de emisión multicolor en arreglos micrométricos con modulación espacial y espectral de la luminiscencia.

Una vez confirmada la incorporación de Er^{3+} en las micro-estructuras anulares de CaNb_2O_6 , se evaluó la incorporación de Yb^{3+} procedente del sustrato. En este punto, es importante destacar, que si bien se buscaron diferencias en la emisión del Yb^{3+} en el sustrato y en la micro-estructura anular, no se obtuvieron resultados concluyentes puesto que la anchura de las bandas de dicho ion imposibilita diferenciar las dos matrices cristalinas.

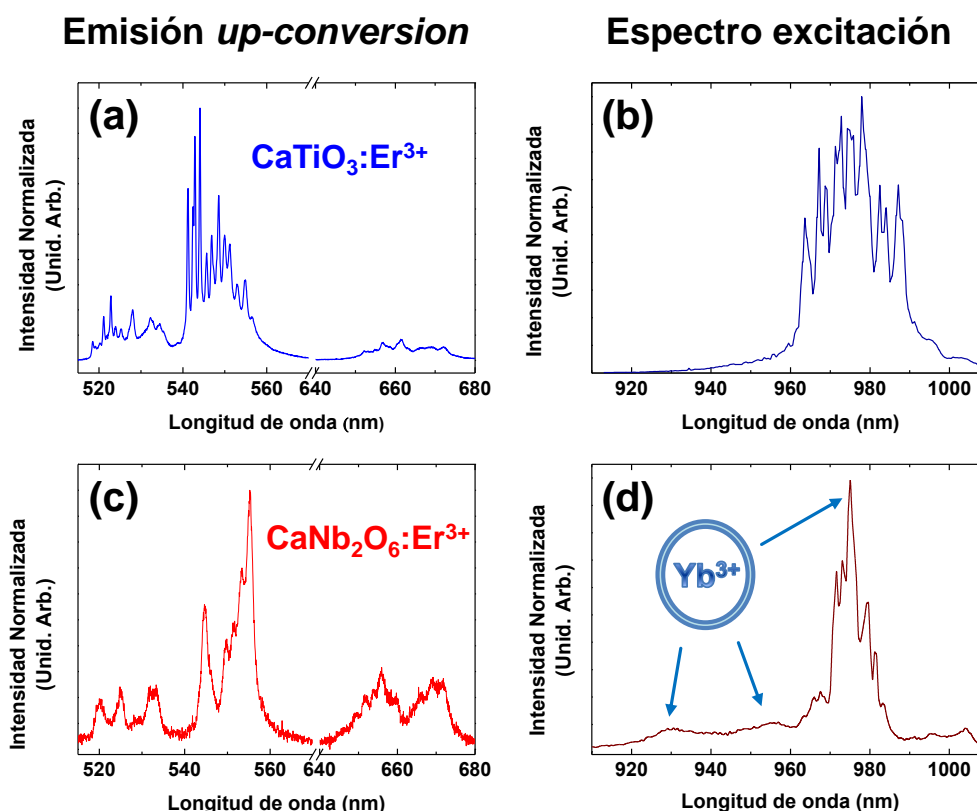


Figura 6.7 (a) Espectro de luminiscencia de Er^{3+} en las nanopartículas de CaTiO_3 de la región espectral visible obtenido mediante excitación a 980 nm. (b) Espectro de excitación en la región infrarroja. (c) Espectro de luminiscencia de Er^{3+} en CaNb_2O_6 de la región visible obtenido mediante excitación a 980 nm. (d) Espectro de excitación en la región infrarroja. Las bandas de absorción correspondientes al Yb^{3+} se encuentran indicadas mediante flechas.

La Figura 6.7 (a) muestra el espectro de emisión visible obtenido mediante excitación láser infrarroja (980 nm) de las nanopartículas de $\text{CaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$ embebidas en el sustrato. Como se observa, las bandas de emisión mediante *up-conversion* procedente de dichas transiciones son similares a las obtenidas bajo excitación directa a 488 nm. Su espectro de excitación se muestra en la Figura 6.7 (b). Este espectro se obtuvo mediante

la monitorización de la emisión verde del Er^{3+} en CaTiO_3 mientras se variaba la excitación en la región de absorción del Er^{3+} (900-1000 nm). Como se observa, las bandas de excitación del Er^{3+} en CaTiO_3 se encuentran centradas en la región espectral 960-1000 nm, de acuerdo a la absorción asociada a la transición $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ del Er^{3+} .

La Figura 6.7 (c) muestra el espectro de emisión visible obtenido cuando se focaliza el haz láser infrarrojo (980 nm) en la micro-estructura anular de $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Er}^{3+}$. Su espectro de excitación se muestra en la Figura 6.7 (d). Además de las bandas de excitación en la región 960-1000 nm correspondientes a la absorción del Er^{3+} , se observan tres bandas de excitación adicionales centradas en 930 nm, 955nm, y 975 nm correspondientes a la absorción Yb^{3+} en CaNb_2O_6 , previamente identificadas en cristales en volumen [Yan 2009]. En la figura se encuentran señaladas mediante flechas. Por tanto, los resultados no sólo permiten concluir la incorporación conjunta de iones Er^{3+} e Yb^{3+} en las micro-estructuras anulares de CaNb_2O_6 sino que demuestran por primera vez, la existencia de fenómenos de transferencia de energía entre iones láser confinados espacialmente en anillos micrométricos.

Con objeto de confirmar la presencia de procesos de transferencia de energía entre iones de tierras raras, se analizó la intensidad de las emisiones verde y roja bajo excitación infrarroja a 980 nm en función de la potencia de bombeo. Los resultados se muestran en la Figura 6.8 (a, b), respectivamente. Como se observa, mediante el ajuste a una recta se obtiene una proporción de 1.4 para la emisión verde, y de 1.2 para la emisión roja. La relación en ambos casos toma un valor distinto de uno, lo que indica la participación de dos fotones de excitación en el proceso de *up-conversion* [Auzel 2004, Goncalves 2003, Pollnau 2000]. No obstante, estos valores no son más próximos a dos ya que la emisión en ambas transiciones del Er^{3+} se encuentra saturada debido principalmente a la alta densidad de potencia de bombeo (recordemos que el haz láser se focaliza en $\sim 1 \mu\text{m}$ de diámetro) y a la baja concentración de iones tanto de Yb^{3+} como de Er^{3+} .

La Figura 6.8 (c) muestra esquemáticamente los diagramas de niveles simplificados del Er^{3+} e Yb^{3+} , junto con el posible mecanismo de transferencia de energía entre ambos iones. En un primer paso, los iones de Yb^{3+} son excitados hasta el estado energético $^2\text{F}_{5/2}$, gracias a la absorción infrarroja en el rango espectral 920-985 nm. Seguidamente, los iones excitados de Yb^{3+} transfieren su energía a los iones de

Er^{3+} , promocionándolos desde su estado energético fundamental hasta el estado energético $^4\text{I}_{11/2}$. En una segunda etapa, los iones de Er^{3+} en dicho estado excitado promocionan de nuevo hasta el estado energético $^4\text{F}_{7/2}$. En esta segunda etapa, existen dos posibles procesos de excitación. Por un lado, mediante otro proceso de transferencia de energía, los iones de Yb^{3+} en el estado excitado transfieren su energía a los iones de Er^{3+} , de forma que estos son promocionados hasta el estado energético $^4\text{F}_{7/2}$. Por otro lado, los iones de Er^{3+} en el estado excitado $^4\text{I}_{11/2}$ pueden absorber directamente radiación infrarroja promocionando hasta el estado excitado $^4\text{F}_{7/2}$. Una vez en dicho estado energético, se producen varias desexcitaciones no radiativas, y seguidamente se originan las emisiones verde y roja correspondientes con las transiciones radiativas $^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ y $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, respectivamente.

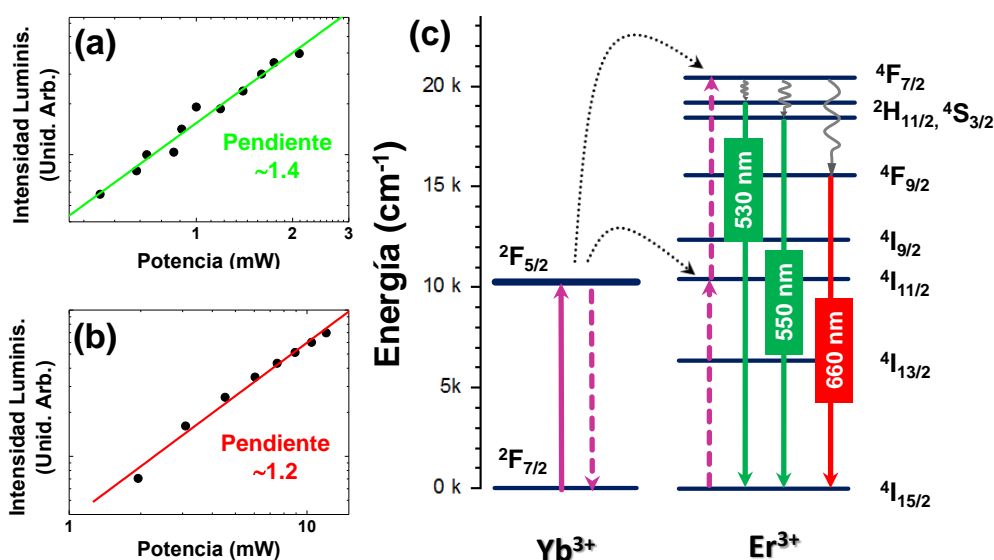


Figura 6.8 (a, b) Curva de potencia de las emisiones verde y roja, respectivamente. Mediante el ajuste en una recta de ambas se obtiene una pendiente de 1.4 para la emisión verde y de 1.2 para la emisión roja. (c) Niveles energéticos de los iones de Er^{3+} e Yb^{3+} en LiNbO_3 y esquema de un posible mecanismo de transferencia de energía.

No obstante, el mecanismo de transferencia de energía previamente mostrado puede no ser único. De hecho, la comparación entre los espectros de emisión de Er^{3+} en CaNb_2O_6 en las regiones espectrales verde y roja, para la excitación a 488 nm –un único fotón- y para la excitación a 980 nm –dos fotones-, indica la presencia de otros procesos de transferencia de energía. La Figura 6.9 muestra los espectros normalizados de luminiscencia en el rango espectral verde y rojo de los iones de Er^{3+} en CaNb_2O_6 tras excitación a 488 nm y a 980 nm, línea negra y roja, respectivamente. Como se observa,

la intensidad relativa entre las emisiones correspondientes a las transiciones energéticas $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, y $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ varía dependiendo de la longitud de onda de excitación. En concreto, la intensidad relativa de la emisión en la región espectral roja aumenta bajo excitación a dos fotones. Este hecho es indicativo de la existencia de un mecanismo adicional de transferencia de energía como alternativa para alcanzar el estado energético $^4F_{9/2}$ de los iones de Er^{3+} en $CaNb_2O_6$. Una representación esquemática de dicho mecanismo se muestra en la Figura 6.10.

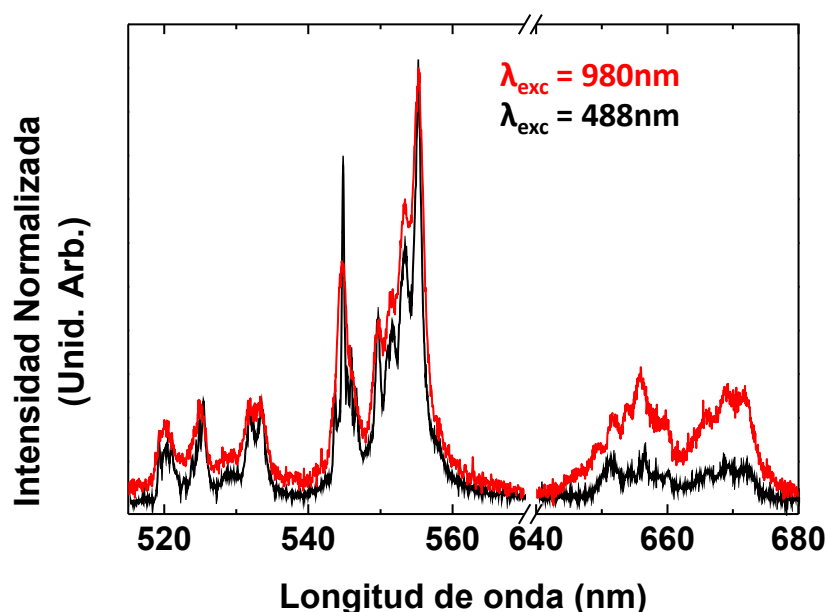


Figura 6.9. Espectros de emisión normalizados del Er^{3+} en $CaNb_2O_6$ en las regiones espectrales verde y roja bajo excitación a 488 nm (línea negra) y a 980 nm (línea roja).

En este caso, inicialmente los iones de Yb^{3+} son excitados hasta el estado energético $^2F_{5/2}$ debido a la fuerte absorción infrarroja de los iones de Yb^{3+} . Acto seguido, los iones de Er^{3+} son promocionados al estado energético excitado $^4I_{11/2}$ mediante un proceso de transferencia de energía entre los iones de Yb^{3+} y Er^{3+} . En una segunda etapa, mediante una desexcitación no radiativa, los iones de Er^{3+} alcanzan el estado energético $^4I_{13/2}$. Por último, los iones de Er^{3+} promocionan al estado energético excitado $^4F_{9/2}$ mediante otro proceso de transferencia de energía Yb^{3+} y Er^{3+} . Desde este estado excitado se produce la transición radiativa que da lugar a la emisión roja del Er^{3+} .

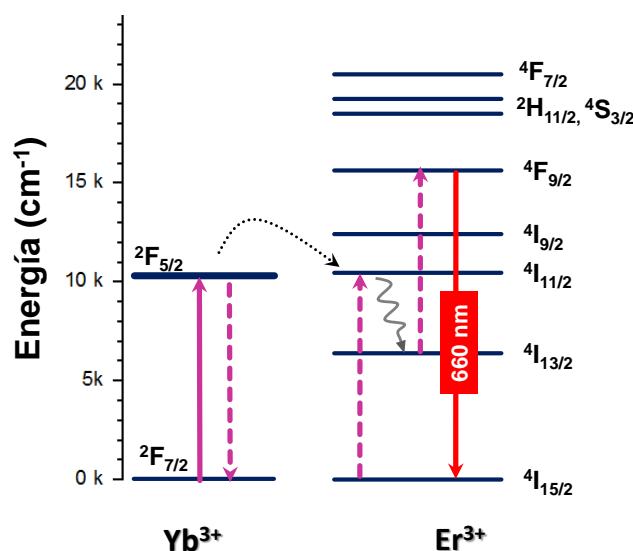


Figura 6.10 Esquema representativo de otro posible mecanismo de transferencia de energía entre los iones de Yb^{3+} y Er^{3+} .

Finalmente, con objeto de analizar el confinamiento de los procesos de transferencia de energía, se realizaron experimentos de micro-fluorescencia en regiones espaciales que contuvieran varios micro-anillos. En la Figura 6.11 (a) se muestra una imagen óptica del área escaneada. La Figura 6.11 (b) muestra un mapa 2D de micro-fluorescencia obtenido integrando la emisión verde a 520-560 nm, correspondiente con las transiciones $^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, cuando se excitan los iones de Yb^{3+} a 930 nm. Como se observa, el mapa 2D de micro-fluorescencia se puede correlacionar con la red cuadrada de dominios invertidos que forman la matriz-molde donde se han fabricado las micro-estructuras (15 μm de diámetro, 40 μm de periodo). Por tanto, se demuestra por primera vez la presencia de procesos de transferencia de energía entre iones láser de tierras raras confinados espacialmente en micro-estructuras anulares micrométricas.

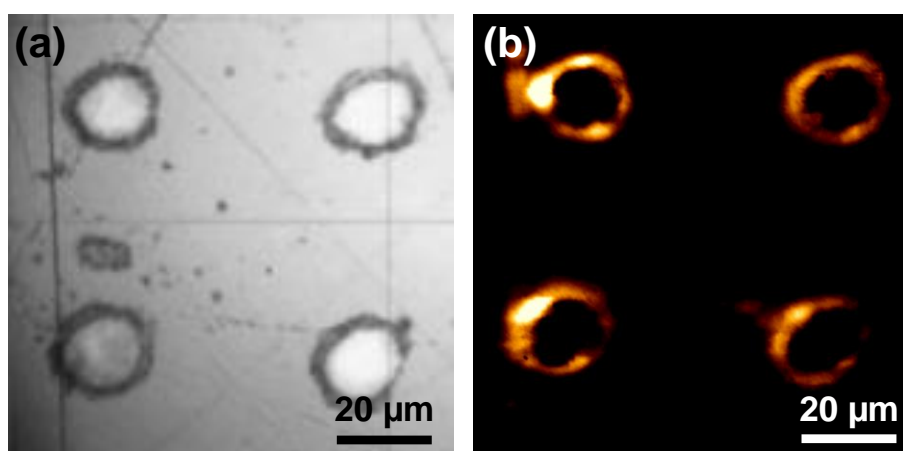


Figura 6.11 (a) Imagen óptica que muestra la red cuadrada de micro-estructuras que ha sido escaneada. (b) Mapa 2D de micro-luminiscencia obtenido integrando la emisión verde del Er^{3+} cuando se excitan los iones de Yb^{3+} a 930 nm.

6.4 Conclusiones

Se ha demostrado la fabricación de arreglos ordenados 2D de hetero-estructuras fluorescentes a escala micrométrica empleando como sustrato el $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}^{3+}$, e incorporando nanopartículas ópticamente activas de $\text{CaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$ en micro-cavidades sobre dicho sustrato.

Se ha demostrado la fabricación de micro-estructuras anulares de CaNb_2O_6 que se originan tras el tratamiento térmico necesario para consolidar las nanopartículas fluorescentes de CaTiO_3 . Asimismo, se demuestra la activación óptica de dichas micro-estructuras mediante la incorporación en las mismas de iones láser de Er^{3+} e Yb^{3+} .

Se han demostrado fenómenos de transferencia de energía entre iones de Yb^{3+} y Er^{3+} en las micro-estructuras anulares. Además, se ha demostrado por primera vez, que dichos fenómenos de transferencia de energía se encuentran confinados espacialmente en estructuras anulares con dimensiones micrométricas.

CAPÍTULO 7

Generación simultánea de múltiples armónicos en estructuras bidimensionales ordenadas de dominios ferroeléctricos en LiNbO_3

En este capítulo se muestran los resultados relativos a la caracterización óptica no lineal de las estructuras 2D de dominios ferroeléctricos alternos fabricados en LiNbO_3 . Desde un punto de vista fundamental, se estudia la posibilidad de emplear las imágenes de campo lejano de los haces de segundo armónico generados mediante procesos tipo Cerenkov para extraer información sobre la simetría y la estructura cristalina del material. Por otro lado, desde un punto de vista más aplicado, se demuestra por primera vez la generación desde segundo hasta quinto orden de manera simultánea y sintonizable en forma de haces cónicos mediante distintos procesos de cuasi-ajuste de fases.

7.1 Introducción

Como se comentó en el capítulo 4 de esta memoria, la modulación del tensor de susceptibilidad eléctrica no lineal $\chi^{(2)}$ en una geometría bidimensional permite el acceso simultáneo a múltiples vectores de red recíproca en distintas direcciones. Cada uno de estos vectores de red recíproca permite satisfacer una condición de cuasi-ajuste de fases distinta, y por tanto, es posible obtener múltiples procesos no lineales de conversión de frecuencias en diferentes direcciones y longitudes de onda de manera simultánea. El primer proceso de SHG multidireccional se demostró en el año 2000 [Broderick 2000], desde entonces son numerosos los trabajos que han tratado de explotar las características de los haces no lineales generados en este tipo de estructuras. De hecho, se han obtenidos novedosos fenómenos no lineales, como la generación de SHG tipo *Cerenkov*, la difracción *Raman-Nath* no lineal, o el efecto Talbot no lineal [Saltiel, Neshev 2008, Zhang, Wen 2010, Dolev 2012], así como otros procesos no lineales tales como la generación de haces de *Airy* no lineales, o correlaciones cuánticas entre pares de fotones empleando un único cristal [Ellenbogen 2009, Jin 2013].

En este capítulo se analiza la generación simultánea de múltiples procesos de conversión de frecuencias en estructuras 2D de dominios ferroeléctricos bajo una geometría de bombeo no coplanar, es decir, cuando el haz de bombeo se propaga paralelo al eje ferroeléctrico c . En particular, se estudia la generación de altos armónicos mediante distintos procesos de QPM que son accesibles en esta geometría. El capítulo se estructura de la siguiente manera:

Tras detallar el montaje experimental utilizado, se resumen las características más relevantes del proceso de generación de segundo armónico tipo *Cerenkov* en LiNbO_3 , y se muestra la posibilidad de emplear las imágenes de campo lejano obtenidas por medio de este proceso para extraer información sobre la simetría y la estructura cristalina del material.

Posteriormente, se presentan los resultados relativos a la generación de múltiples armónicos (desde segundo hasta quinto orden) mediante los procesos de generación tipo *Cerenkov*, difracción *Raman-Nath* no lineal, y difracción *Bragg* no lineal.

7.2 Técnicas experimentales

Muestras empleadas

Para los experimentos de generación de armónicos en geometría no coplanar se han empleado varias estructuras bidimensionales de dominios ferroeléctricos alternos, dependiendo del tipo de estudios:

- *Experimentos de análisis de la simetría mediante SHG tipo Cerenkov*
 - Red cuadrada bidimensional de dominios ferroeléctricos hexagonales con un tamaño lateral de $10\ \mu\text{m}$ y separación entre dominios de $30\ \mu\text{m}$ (periodo $\Lambda = 40\ \mu\text{m}$).
 - Estructura desordenada de dominios ferroeléctricos con diferentes tamaños y formas.
- *Experimentos de generación de altos armónicos*
 - Red cuadrada bidimensional de dominios ferroeléctricos hexagonales con un tamaño lateral de $3\ \mu\text{m}$ y separación entre dominios de $3\ \mu\text{m}$ (periodo $\Lambda = 6\ \mu\text{m}$).
 - Red cuadrada bidimensional de dominios ferroeléctricos con un tamaño lateral de $\sim 1.25\ \mu\text{m}$ y separación entre dominios de $\sim 1.25\ \mu\text{m}$ (periodo $\Lambda = 2.5\ \mu\text{m}$).

Caracterización óptica no lineal

Durante todos los experimentos, la propagación del haz de bombeo se mantuvo paralelo a la dirección de la polarización espontánea. La polarización del láser incidente fue controlada mediante un polarizador lineal y una lámina $\lambda/2$. Para la observación de los distintos procesos de generación de armónicos, una pantalla blanca y/o milimetrada fue colocada paralela a la muestra y detrás de esta, donde los distintos patrones no lineales generados se proyectan. Las fotografías de dichas proyecciones fueron realizadas mediante una cámara digital Nikon D90.

Para la obtención de procesos no lineales de conversión de frecuencias en LiNbO_3 se emplearon tres láseres como fuentes de bombeo:

- Un láser pulsado de Nd:YAG a 1064 nm, el cual genera pulsos de picosegundos con una frecuencia de repetición de 20 kHz.
- Un láser pulsado de Ti-Za (SpectraPhysics Tsunami) con una duración de pulso de 100 fs y una frecuencia de repetición de 80 MHz, cuya sintonizabilidad cubre el rango 760-950 nm.
- Un láser pulsado sintonizable que genera pulsos de 140 fs a una frecuencia de repetición de 1kHz (OPerA-Solo (COHERENT)). El rango de sintonizabilidad estudiado se centró en la región espectral 1200-2400 nm.

7.3 Propiedades de la generación de segundo armónico *Cerenkov* en LiNbO_3

Antes de analizar las principales propiedades de la generación de segundo armónico tipo *Cerenkov* en LiNbO_3 conviene recordar que este proceso únicamente se cumple la condición de ajuste de fases longitudinal, dando como resultado la generación de haces cónicos propagándose a un ángulo θ definido por la relación trigonométrica $\cos \theta = 2k_\omega / k_{2\omega} = n_\omega / n_{2\omega}$, donde k_ω y $k_{2\omega}$ son los vectores de onda de los haces fundamental y generado, y n_ω , y $n_{2\omega}$ son los índices de refracción de la ondas fundamental y generada.

La Figura 7.1 muestra las imágenes de campo lejano de SHG obtenidos en dos estructuras de dominios ferroeléctricos diferentes: una red cuadrada de dominios hexagonales con diámetro de 10 μm y separación entre dominios de 30 μm (Figura 7.1 (a)), y una estructura desordenada de dominios ferroeléctricos con diferentes tamaños y formas (Figura 7.1 (b)). En ambos casos, como fuente de bombeo se empleó un láser pulsado de Ti-Za sintonizado a 880 nm linealmente polarizado a lo largo del eje x (eje horizontal de la pantalla). Como se observa, el ángulo al que se propagan los haces cónicos es similar para ambos tipos de estructuras, de acuerdo a la relación de dispersión del material. Sin embargo, mientras que la estructura ordenada posee una modulación en forma de puntos, o líneas discretas distribuidas hexagonalmente, la

estructura desordenada genera anillos con una modulación más suave. Dichas diferencias son debidas a la ordenación de las paredes de dominio en ambas estructuras. Debido a que los procesos tipo *Cerenkov* únicamente satisfacen la condición de ajuste de fases longitudinal, todas las direcciones perpendiculares pueden generarse con igual probabilidad. Por tanto, la red de dominios únicamente actúa como herramienta para aumentar la eficiencia de generación debido al aumento del valor de los coeficientes no lineales en las paredes de dominio [Saltiel 2009, Sheng, Saltiel 2010]. En este sentido, el patrón de SHG procedente de la estructura ordenada refleja la simetría hexagonal de las paredes de los dominios ferroeléctricos presentes en la red bidimensional (ver Figura 7.1 (c)). Por su parte, el patrón de SHG obtenido a partir de la red desordenada presenta una distribución más homogénea a lo largo de todo el cono (ver Figura 7.1 (d)), debido a la gran cantidad de tamaños y formas de los dominios ferroeléctricos presentes en la red.

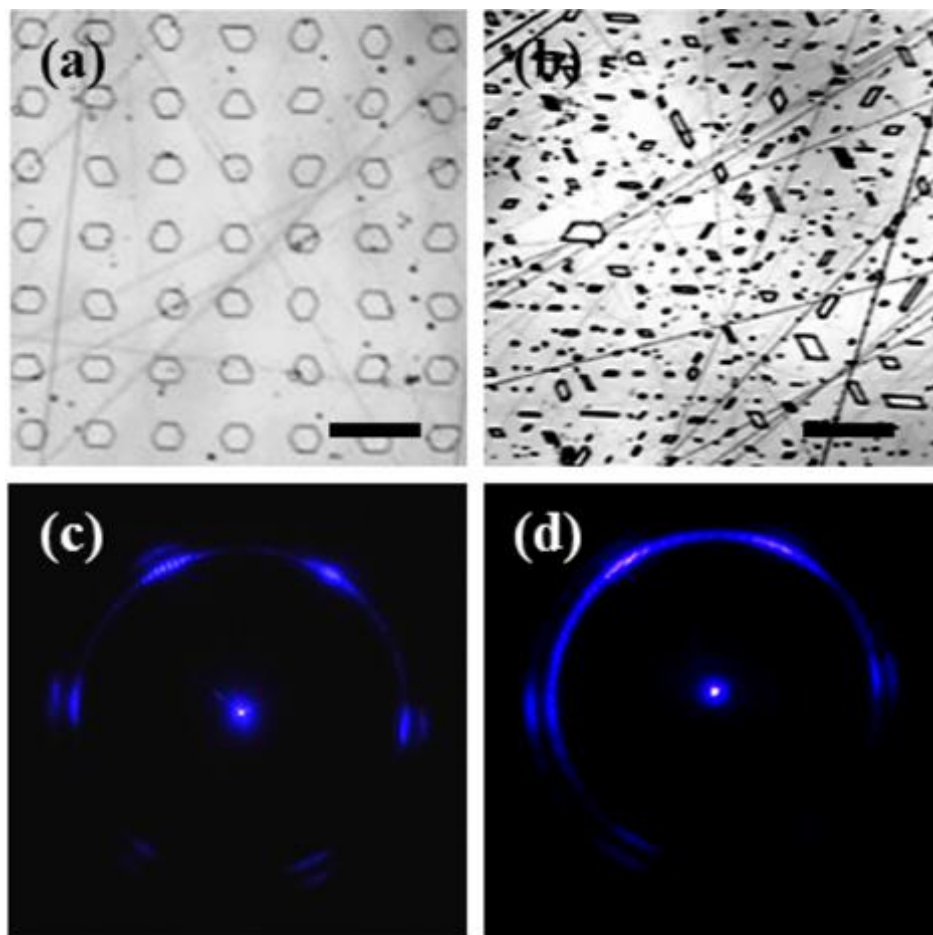


Figura 7.1. Micrografías ópticas de las estructuras 2D de dominios ferroeléctricos: (a) red cuadrada, y (b) estructura desordenada. La barra de escala es 75 μm . Imágenes de campo lejano de SHG obtenidas a partir de (c) la red ordenada, y (d) el patrón desordenado.

Un análisis más detallado, revela además, la presencia de dos anillos concéntricos correspondientes a dos haces cónicos propagándose a ángulos muy próximos, así como una modulación acimutal de la intensidad. De manera más concreta, el anillo interno presenta una mayor intensidad generada en la parte superior, y una intensidad nula en la parte inferior. Por su parte, los máximos de intensidad para el anillo externo se encuentran a la izquierda y derecha de la imagen, mostrando una intensidad prácticamente nula en la parte superior e inferior. Estas características son intrínsecas del material y pueden ser entendidas considerando los distintos índices de refracción del sistema, así como las características del tensor susceptibilidad no lineal $\chi^{(2)}$.

Para ello, si consideramos las componentes del vector polarización no lineal de segundo orden en LiNbO_3 :

$$\begin{pmatrix} P_x^{(2)}(2\omega) \\ P_y^{(2)}(2\omega) \\ P_z^{(2)}(2\omega) \end{pmatrix} = 2\epsilon_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & -d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{pmatrix} \quad (7.1)$$

Cuando el haz fundamental se propaga paralelo al eje ferroeléctrico z el campo $\vec{E}(\omega)$ únicamente presenta las componentes del campo eléctrico E_x y E_y , de manera que para una polarización lineal este puede escribirse como:

$$\vec{E}(\omega) = (E_x, E_y, E_z) = (\cos \gamma, \sin \gamma, 0)E(\omega) \quad (7.2)$$

donde $E(\omega)$ es la amplitud del campo eléctrico y γ es el ángulo de la polarización incidente con respecto al eje x ($\gamma = 0$ cuando la polarización es paralela al eje x). Por tanto, las componentes resultantes de la polarización no lineal del medio en función del campo eléctrico toman la forma:

$$\begin{aligned}
 P_x^{(2)}(2\omega) &= -4\varepsilon_0 d_{22} \sin \gamma \cos \gamma E^2(\omega) = -2\varepsilon_0 d_{22} \sin(2\gamma) E^2(\omega) \\
 P_y^{(2)}(2\omega) &= 2\varepsilon_0 (-2d_{22} \cos^2 \gamma + d_{22} \sin^2 \gamma) E^2(\omega) = -2\varepsilon_0 d_{22} \cos(2\gamma) E^2(\omega) \\
 P_z^{(2)}(2\omega) &= 2\varepsilon_0 (d_{31} \sin^2 \gamma + d_{31} \cos^2 \gamma) E^2(\omega) = 2\varepsilon_0 d_{31} E^2(\omega)
 \end{aligned} \tag{7.3}$$

Si además consideramos que el LiNbO₃ presenta birrefringencia uniáxica negativa, dado que el haz fundamental se propaga en la dirección del eje óptico c , su polarización siempre es ordinaria. Sin embargo, el haz generado de SHG se propaga formando un cono con un ángulo de propagación θ , de forma que en principio, es posible generar procesos no lineales con polarizaciones ortogonales (ordinaria y extraordinaria). Considerando las diferentes componentes cartesianas de la polarización no lineal del medio en una base de polarizaciones ordinaria (\vec{O}) y extraordinaria (\vec{E}), los vectores unitarios para cada una de las polarizaciones se pueden escribir como:

$$\begin{aligned}
 \vec{O} &= (\sin \varphi, -\cos \varphi, 0) \\
 \vec{E} &= (-\cos \varphi \cos \theta, -\sin \varphi \cos \theta, \sin \theta)
 \end{aligned} \tag{7.4}$$

donde φ es el ángulo azimutal con respecto al eje x , en la dirección de giro anti-horaria. De esta forma, tras proyectar las componentes de la polarización no lineal del medio en la nueva base, obtenemos:

$$\begin{aligned}
 P_o^{(2)}(2\omega) &= 2\varepsilon_0 d_{22} \cos(\varphi + 2\gamma) E^2(\omega) \\
 P_e^{(2)}(2\omega) &= 2\varepsilon_0 (d_{31} \sin \theta + d_{22} \sin(\varphi + 2\gamma) \cos \theta) E^2(\omega)
 \end{aligned} \tag{7.5}$$

Es decir, dado que ambas polarizaciones presentan valores distintos de cero, es posible obtener dos tipos de procesos de generación de segundo armónico *Cerenkov* de manera simultánea:

- Proceso CSHG Tipo 0 (*oo-o*): Dos fotones de frecuencia ω con polarización ordinaria generan un fotón de frecuencia 2ω con polarización ordinaria.
- Proceso CSHG Tipo I (*oo-e*): Dos fotones de frecuencia ω con polarización ordinaria generan un fotón de frecuencia 2ω con polarización extraordinaria.

Los dos son procesos *Cerenkov*, sin embargo presentan características diferentes. En primer lugar, sus distintas condiciones de ajuste de fase implican diferentes ángulos de propagación:

$$\text{CSHG Tipo 0 (oo-o):} \quad \cos \theta = \frac{n_{\omega}^{(o)}}{n_{2\omega}^{(o)}} \quad (7.6)$$

$$\text{CSHG Tipo I (oo-e):} \quad \cos \theta' = \frac{n_{\omega}^{(o)}}{n_{2\omega}^{(e)}(\theta')} \quad (7.7)$$

siendo mayor el de Tipo I, puesto que ($n^e < n^o$). La presencia de dos haces cónicos concéntricos en los procesos de CSHG en LiNbO_3 se debe por tanto a la birrefringencia óptica del material.

Otra característica que diferencia los haces de SHG con polarización ordinaria y extraordinaria son los valores de sus coeficientes no lineares efectivos d_{eff} . A partir de la ecuaciones (7.5) es posible obtener la expresión de los d_{eff} para cada una de las componentes de polarización, de la forma:

$$\begin{aligned} d_{eff}^{(o)} &= d_{22} \cos(\varphi + 2\gamma) \\ d_{eff}^{(e)} &= d_{31} \sin \theta + d_{22} \sin(\varphi + 2\gamma) \cos \theta \end{aligned} \quad (7.8)$$

Como se puede observar, el valor de los d_{eff} para ambas polarizaciones depende del ángulo acimutal φ . De hecho, y dado que la intensidad de SHG es proporcional a $(d_{eff})^2$, la distribución de intensidad de los patrones de SHG obtenidos para cada polarización también depende de dicho ángulo acimutal. La Figura 7.2 (a, b) muestra la distribución de intensidad en función del ángulo acimutal para los procesos Tipo 0 y Tipo I, respectivamente, calculada a partir de la expresión (7.8) cuando la polarización del haz fundamental es paralela al eje x ($\gamma = 0^\circ$). La combinación de ambos procesos se muestra en la Figura 7.2 (c). Como se observa, esta distribución reproduce los patrones de SHG observados experimentalmente en la Figura 7.1 (c, d). En este punto, es importante mencionar, que únicamente se ha calculado la dependencia acimutal de la señal de SHG debida a la variación de la matriz $\chi_{ijk}^{(2)}$ con las rotaciones a lo largo del eje z . La expresión analítica de la modulación hexagonal debida a las paredes de dominio puede encontrarse en las siguientes referencias [Saltiel 2009, Sheng,

Saltiel 2010]. Además, dado que el valor de d_{31} es un orden de magnitud mayor que el valor de d_{22} , el máximo de intensidad para la polarización extraordinaria es mayor que para la ordinaria.

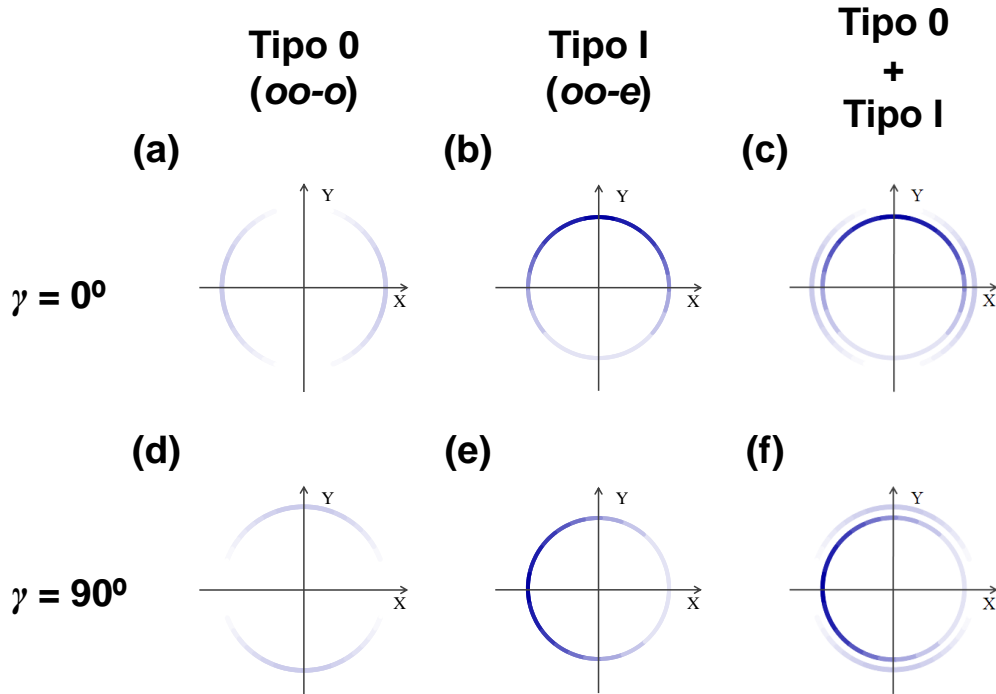


Figura 7.2. Distribución de intensidad del haz cónico de SHG en función del ángulo acimutal para los procesos Tipo 0 y Tipo I, cuando (a-c) el haz fundamental se encuentra linealmente polarizado paralelo al eje x ($\gamma = 0^\circ$), y (d-f) paralelo al eje y ($\gamma = 90^\circ$).

Los ángulos a los cuales se distribuyen los máximos o mínimos de intensidad dependen también de la polarización lineal del haz fundamental como 2γ . La Figura 7.2 (d-f) muestra la distribución de intensidad teórica en función del ángulo acimutal para los procesos Tipo 0 y Tipo I, respectivamente, cuando la polarización del haz fundamental es paralela al eje y ($\gamma = 90^\circ$). Como se observa, la distribución de la intensidad de SHG obtenida teóricamente se encuentra rotada 180° para ambas componentes de la polarización, es decir 2γ , con respecto a la generada cuando la polarización del haz fundamental es paralela al eje x . Esto significa que si la polarización del haz fundamental es circular, la intensidad de SHG se distribuye homogéneamente a lo largo del ángulo acimutal del cono [Molina 2010].

Por último, otra característica distintiva de los dos haces cónicos de SHG se refiere a la polarización que presenta cada uno de ellos. La polarización de los conos de SHG obtenidos mediante el proceso de SHG Tipo 0 es ordinaria, lo que implica que la

componente del campo eléctrico está contenida en el plano x - y del cristal. Por su parte, la polarización del cono de SHG obtenida mediante el proceso SHG Tipo I es extraordinaria, y su componente del campo eléctrico está contenida en el plano formado por la dirección de propagación del haz de SHG y el eje c del cristal. Como resultado, la componente ordinaria está polarizada tangencialmente al cono de SHG, y la componente extraordinaria está polarizada radialmente al cono de SHG [Saltiel 2009]. La Figura 7.3 muestra esquemáticamente las polarizaciones de los haces de SHG obtenidos a través de los dos procesos *Cerenkov* (Tipo 0 y Tipo 1).

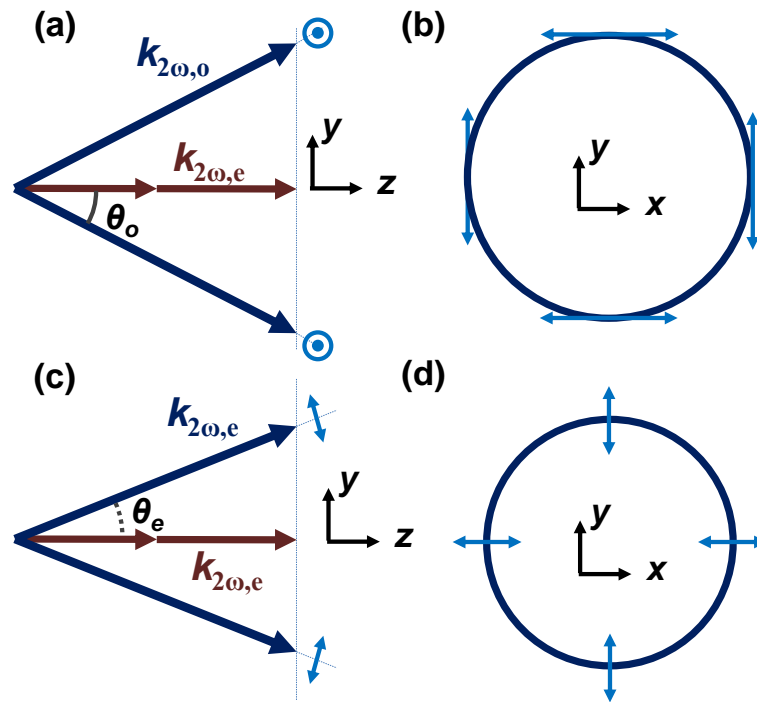


Figura 7.3. Polarizaciones de los haces SHG obtenidos a través de procesos: (a, b) *Cerenkov* Tipo 0, y (c, d) *Cerenkov* Tipo I, en las proyecciones de los planos YZ y XY, respectivamente.

7.4 Estudios de simetría mediante la generación de segundo armónico *Cerenkov*

Una vez analizadas las principales características de la generación de segundo armónico tipo *Cerenkov*, se ha hecho uso de la distribución acimutal de la intensidad en los procesos CSHG para analizar las propiedades de simetría y cristalográficas del sistema a partir de las imágenes de campo lejano de SHG obtenidas para distintas rotaciones del cristal ferroeléctrico. Los estudios se llevaron a cabo en dos tipos de

estructuras de dominios ferroeléctricos: una red cuadrada ordenada de dominios hexagonales, y una estructura desordenada de dominios ferroeléctricos con diferentes tamaños y formas.

Las propiedades físicas y químicas de todos los materiales, sean estos cristalinos o no, se encuentran gobernadas por la simetría específica del material. Es por ello, que las propiedades fundamentales de muchos materiales varían dependiendo de la dirección o el sentido. Algunos ejemplos en los que las propiedades, o aplicaciones dependen de la dirección o el sentido de los campos aplicados son los compuestos quirales, los cristales líquidos y los materiales ferroeléctricos [Woltman 2007, Lines 1977].

Con el desarrollo de los láseres modernos, la óptica no lineal se ha convertido en una técnica no invasiva bastante extendida para el estudio de la simetría en multitud de materiales. Por ejemplo, la generación de segundo armónico permite, mediante el estudio de la señal obtenida en las diferentes geometrías y polarizaciones posibles, obtener los valores de los coeficientes no lineales. A partir de estos se conoce la forma de la matriz $\chi^{(2)}$ que está directamente relacionada con el grupo puntual de simetría del material [Fiebig 2005]. Además, la SHG también ha demostrado su utilidad en estudios de transiciones de fase, rotaciones de la red cristalina o en compuestos multiferroicos [Ramírez 2005, Denev 2008, Fiebig 2002]. Sin embargo, hasta la fecha no se ha reportado ningún trabajo relacionado con el empleo de la generación de segundo armónico no colineal para este tipo de estudios.

La Figura 7.4 muestra las imágenes de campo lejano generadas mediante procesos CSHG en función de diferentes rotaciones del cristal alrededor de su eje ferroeléctrico z . Como se observa, la dependencia angular de la respuesta no lineal es similar para ambas estructuras ferroeléctricas, la ordenada y la desordenada. Esto indica que la variación angular no depende del patrón de dominios ferroeléctricos empleado, sino que es intrínseca a las propiedades no lineales del sustrato de LiNbO_3 . Además, la imagen de campo lejano de la respuesta no lineal de SHG no sigue la misma rotación que realiza el cristal. Es decir, para cada rotación del cristal en el sentido anti-horario de $\beta = 30^\circ$, se observa que el patrón no lineal de SHG obtenido sufre una rotación de 90° en el mismo sentido.

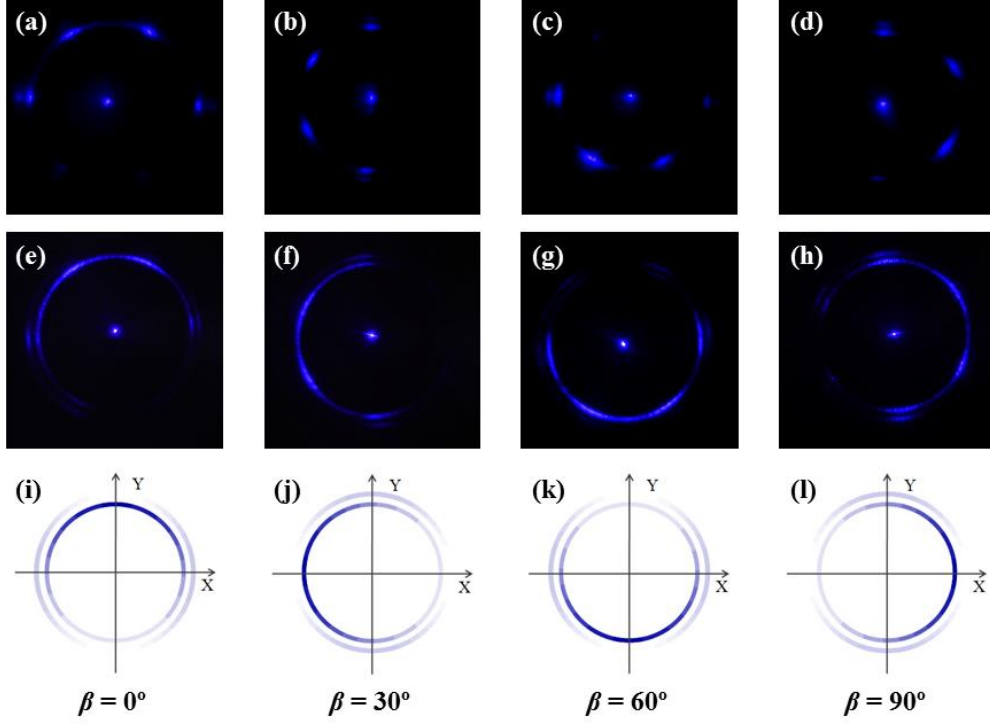


Figura 7.4. Imágenes de campo lejano de los haces de SHG obtenidos tras diferentes rotaciones en el sentido anti-horario de (a-d) la red cuadrada de dominios hexagonales, y (e-h) la estructura desordenada. (i-l) Dependencia acimutal de la intensidad obtenida a través de la expresión (7.12) para diferentes rotaciones (β) sobre el eje ferroeléctrico del cristal.

Para analizar la respuesta angular de la generación de segundo armónico es necesario estudiar las variaciones que se producen en el tensor susceptibilidad no lineal $\chi_{ijk}^{(2)}$ cuando se realiza una operación de simetría. Así, considerando que el tensor $\chi_{ijk}^{(2)}$ del LiNbO_3 (simetría $3m$) se transforma bajo rotaciones angulares como:

$$\chi_{lmn}^{(2)} = a_{li} a_{mj} a_{nk} \chi_{ijk}^{(2)} \quad (7.9)$$

donde a_{li} , a_{mj} , y a_{nk} son los elementos de la matriz rotación entre el cristal ferroeléctrico y el sistema laboratorio. Teniendo en cuenta que la matriz de rotación se puede escribir en función del ángulo de rotación β alrededor del eje ferroeléctrico z en el sentido anti-horario como:

$$R_z = \begin{pmatrix} \cos \beta & \sin \beta & 0 \\ -\sin \beta & \cos \beta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (7.10)$$

Se obtiene que el tensor susceptibilidad no lineal bajo rotaciones R_z toma la forma:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = 2\epsilon_0 \begin{pmatrix} K_1 d_{22} & -K_1 d_{22} & 0 & 0 & d_{31} & K_2 d_{22} \\ K_2 d_{22} & -K_2 d_{22} & 0 & d_{31} & 0 & -K_1 d_{22} \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.11)$$

donde $K_1 = -3 \sin \beta \cos^2 \beta + \sin^3 \beta$; y $K_2 = 3 \cos \beta \sin^2 \beta - \cos^3 \beta$. Si ahora aplicamos esta transformación a las distintas componentes de polarización, tenemos que la intensidad en función del ángulo acimutal puede escribirse en términos de los coeficientes no lineales efectivos d_{eff}^{ord} y d_{eff}^{ext} como:

$$\begin{aligned} I_{SHG}^{ord} &\propto (d_{eff}^{ord})^2 = [K_1 d_{22} \sin(\varphi + 2\gamma) - K_2 d_{22} \cos(\varphi + 2\gamma)]^2 \\ I_{SHG}^{ext} &\propto (d_{eff}^{ext})^2 = [-d_{22} \cos \theta (K_1 \cos(\varphi + 2\gamma)) + K_2 \sin(\varphi + 2\gamma) + d_{31} \sin \theta]^2 \end{aligned} \quad (7.12)$$

La Figura 7.4 (i-l) muestra la distribución teórica de la intensidad en función del ángulo acimutal para diferentes ángulos de rotación β . Como se observa, existe un buen acuerdo entre las distribuciones de la intensidad de SHG para las distintas rotaciones obtenidas experimentalmente y teóricamente. Los resultados muestran por tanto que las transformaciones de simetría aplicadas sobre el cristal no lineal gobiernan la forma final de los patrones de SHG.

Una vez confirmada la viabilidad de emplear las imágenes de campo lejano generadas mediante CSHG para analizar la simetría del material, se estudió la posibilidad de obtener información acerca del grupo puntual del sistema. Para ello, y dado que el LiNbO₃ pertenece al grupo puntual $3m$ se realizó una rotación triple ($\beta = (360 \cdot n)/3$, $n = 1, 2, 3$) del cristal no lineal con respecto al eje z , $C_3(z)$. Los resultados se muestran en la Figura 7.5 (a). Como se observa en las imágenes de campo lejano, la distribución de la intensidad de SHG no se modifica tras las tres rotaciones de 120°, de acuerdo a la simetría trigonal del LiNbO₃. Es decir, la simetría de rotación triple del LiNbO₃ se ve reflejada en los procesos de generación de segundo armónico tipo *Cerenkov*. Por otra parte, el LiNbO₃ posee simetría especular en el plano YZ del cristal. La Figura 7.5 (b) muestra una imagen de campo lejano de SHG donde se ha marcado con línea continua el plano YZ. Como se observa, la distribución de intensidad de SHG también presenta simetría especular con respecto a dicho plano. Por tanto, los

patrones generados mediante CSHG actúan como un patrón de difracción no lineal reflejando el grupo puntual de simetría del LiNbO_3 , $3m$.

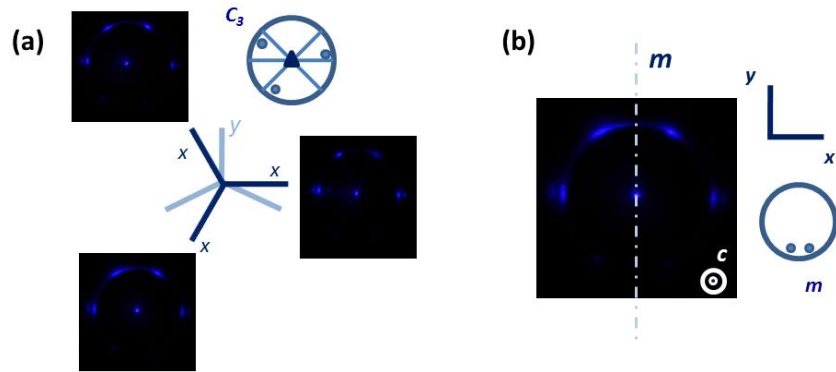


Figura 7.5 (a) Imágenes de campo lejano de SHG obtenidas tras una rotación triple (120°) del cristal no lineal sobre el eje ferroeléctrico z , $C_3(z)$. (b) Detalle de un patrón de SHG mostrando el plano especular m .

Por último, se evaluó la posibilidad de utilizar las imágenes de campo lejano de CSHG para extraer información acerca del ordenamiento catiónico de la red. Nótese, que en el sistema LiNbO_3 la presencia de una polarización espontánea origina no sólo una inversión en la cadena catiónica a lo largo del eje ferroeléctrico, sino que también se genera una inversión a lo largo del eje y , tal y como se observa en la Figura 7.6, donde se muestra la estructura cristalina proyectada en un plano XY . Esto produce un cambio en el signo de algunos coeficientes no lineales d_{ij} cuando cambia el sentido de los ejes cristalográficos y o z . En particular, el signo del coeficiente d_{22} cambia de signo [Molina 2010, Sono 2006]. Por otra parte, los coeficientes no lineales asociados al eje cristalográfico x permanecen invariantes. De esta manera, una rotación del cristal de 30° en el sentido antihorario produce que la imagen de campo lejano de SHG rote 90° en el mismo sentido. De igual manera, una rotación de 30° en el sentido horario produce la misma rotación, esta vez en sentido horario.

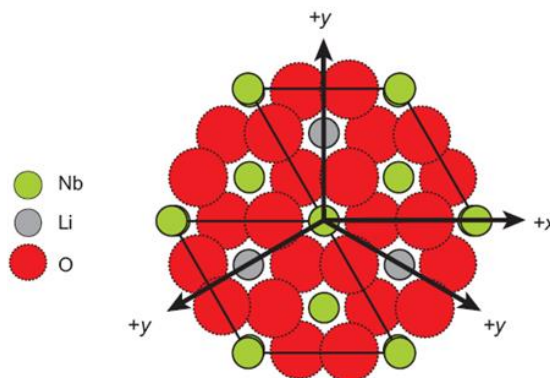


Figura 7.6. Proyección cenital de la celda unidad en el plano perpendicular al eje ferroeléctrico z [Gopalan 2007].

La Figura 7.7 muestra las imágenes de campo lejano de SHG tras tres rotaciones del cristal con respecto al eje z : $\beta = 30^\circ$ en el sentido antihorario, $\beta = 0^\circ$, y $\beta = -30^\circ$ en el sentido horario, respectivamente. En todos los casos, la polarización del haz incidente se mantiene fija en $\gamma = 0^\circ$. Por tanto, bajo dichas transformaciones la polarización del haz incidente pasa de estar contenida a lo largo del eje x ($\beta = 0^\circ$), a estar contenida a lo largo del eje y ($\beta = 30^\circ$), o $-y$ ($\beta = -30^\circ$). Como hemos visto, esto conlleva a un giro en el patrón generado de CSHG de 90° . Sin embargo, cuando comparamos ambas imágenes vemos que el patrón generado de CSHG se encuentra rotado 180° entre sí, indicando que la respuesta no lineal de CSHG es sensible al signo de y . Por tanto, la dependencia espacial de la de la respuesta no lineal de SHG tipo *Cerenkov* con el ángulo de rotación nos permite distinguir el signo del eje y tras la transformación de simetría.

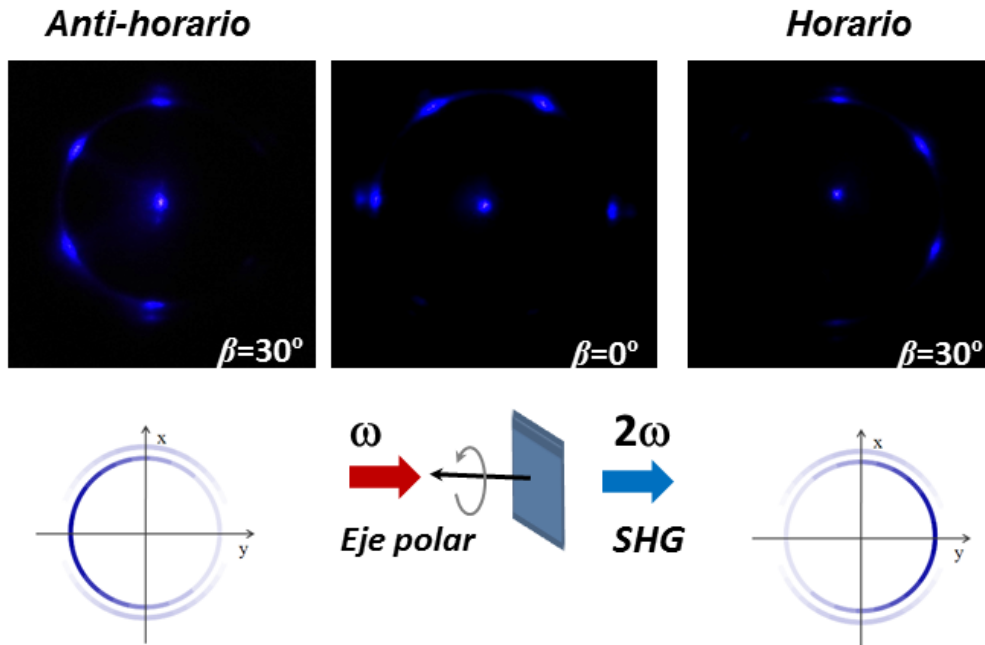


Figura 7.7. Imágenes de campo lejano de SHG obtenidas tras rotar el cristal no lineal en el sentido horario y anti-horario un ángulo $\beta = 30^\circ$.

7.5 Generación simultánea de armónicos de alto orden mediante cascada de procesos no lineales

En esta sección se analiza la posibilidad de acceder a procesos no lineales de conversión de frecuencias que involucren la generación simultánea de múltiples armónicos (segundo, tercero, cuarto y quinto) mediante sucesivos procesos cuadráticos de conversión de frecuencias generados en cascada.

Para ello, se ha hecho uso de una red cuadrada de dominios ferroeléctricos con tamaños del orden de $\sim 1 \mu\text{m}$ y factor de llenado cercano a 0.25 (ver Figura 7.8 (a)). El reducido periodo, junto con el alto factor de llenado posibilita tanto procesos no lineales de conversión de frecuencias mediante interacciones de menor orden con la red, como que una gran densidad de paredes de dominio interaccionen con el haz incidente. Esto nos ha permitido acceder a distintos procesos no lineales (*Cerenkov*, difracción *Raman-Nath* no lineal, y difracción *Bragg* no lineal) que satisfacen distintas geometrías de QPM de manera simultánea en un único cristal sin necesidad de sintonización térmica ni angular del medio no lineal.

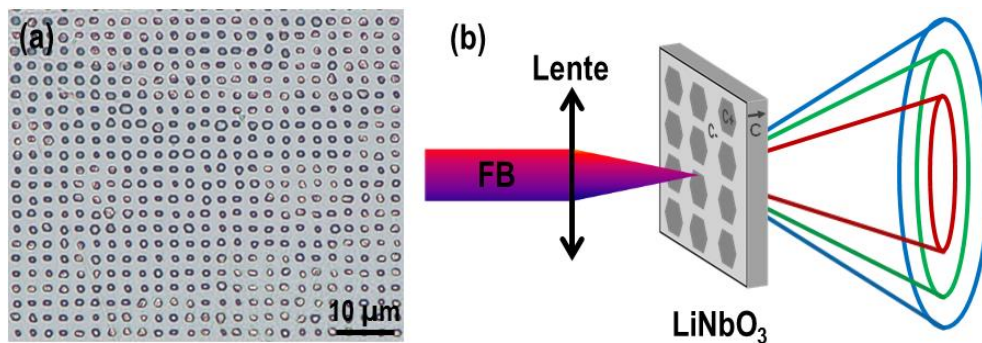


Figura 7.8 (a) Micrografía óptica de una red cuadrada de dominios ferroeléctricos inversos en LiNbO_3 . El periodo de la estructura es $\Lambda \sim 2.5 \mu\text{m}$. (b) Esquema del montaje experimental para la generación de armónicos cónicos de alto orden cuando el haz fundamental incide paralelo al eje ferroeléctrico.

La Figura 7.8 (b) muestra esquemáticamente el sistema experimental empleado para la obtención de procesos de conversión de frecuencia gracias a dicha estructura. El haz fundamental procedente de un amplificador paramétrico óptico sintonizable se propaga paralelo al eje ferroeléctrico z y es focalizado mediante una lente en la superficie de la muestra. En todos los casos el haz fundamental se encuentra polarizado linealmente a lo largo del eje x . La respuesta no lineal de SHG se proyecta en una pantalla colocada tras la muestra y paralela a esta.

7.5.1 Generación de procesos no lineales tipo Cerenkov

Generación de tercer armónico

La generación de tercer armónico mediante cascada de procesos *Cerenkov* puede obtenerse mediante dos procesos diferenciados, denominados Tipo I y Tipo II.

○ *Generación de tercer armónico Cerenkov Tipo I:*

El proceso de THG *Cerenkov* Tipo I involucra dos procesos consecutivos. El primero consiste en la generación de segundo armónico tipo *Cerenkov* habitual, el cual se propaga a un ángulo θ_{SH} . El segundo paso involucra un proceso de suma de frecuencias entre las componentes longitudinales del haz de SHG obtenido y el haz fundamental. Estos dos procesos consecutivos generan como resultado una onda oscilando al triple de frecuencia que el haz fundamental que se propaga en un cono de luz formando un ángulo θ_{TH}^I con respecto al haz fundamental. Dicho ángulo se encuentra determinado por la condición de ajuste de fases longitudinal:

$$k_{3\omega} \cos \theta_{TH}^I = k_{2\omega} \cos \theta_{SH} + k_{\omega} \quad (7.13)$$

donde $k_{3\omega}$, $k_{2\omega}$, y k_{ω} son los vectores de onda de THG, SHG, y fundamental, respectivamente. Además, teniendo en cuenta que $k_{2\omega} \cos \theta_{SH} = 2k_{\omega}$, la expresión anterior se puede expresar como:

$$k_{3\omega} \cos \theta_{TH}^I = 3k_{\omega} \quad (7.14)$$

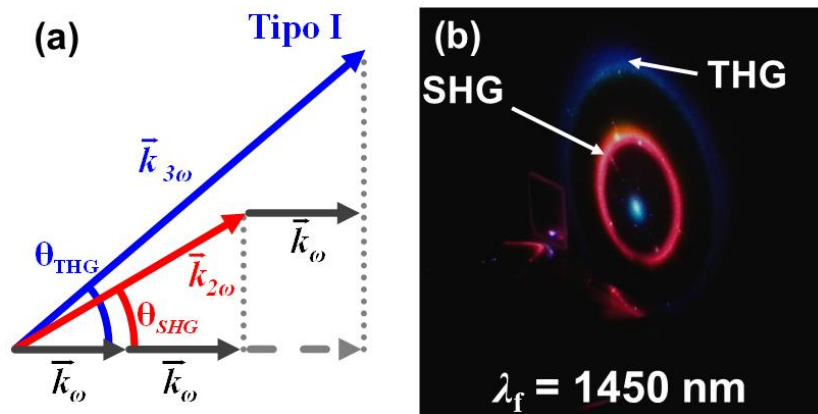


Figura 7.9 (a) Esquema vectorial de la generación de tercer armónico *Cerenkov* Tipo I. (b) Imagen de campo lejano de la respuesta no lineal correspondiente a la generación simultánea de SHG *Cerenkov* y THG *Cerenkov* Tipo I para una longitud de onda de bombeo de 1450 nm.

La Figura 7.9 (a) muestra el esquema vectorial de un proceso THG obtenido mediante dos procesos consecutivos de CSHG y SFG. La imagen de campo lejano correspondiente a la generación simultánea de segundo y tercer armónico cuando el haz fundamental se encuentra sintonizado a 1450 nm se muestra en la Figura 7.9 (b). Como se observa, la generación de segundo y tercer armónico ocurre de manera simultánea con ángulos de propagación bien diferenciados. En particular, el ángulo de propagación para el haz de SHG es $\theta_{SH}^{(ext)} \sim 29^\circ$ y para el haz de THG es $\theta_{TH}^{I(ext)} \sim 47^\circ$. El ángulo de propagación para el proceso THG tipo *Cerenkov* pueden calcularse teóricamente a partir de la expresión (7.14), de donde:

$$\cos \theta_{TH}^I = \frac{n_\omega}{n_{3\omega}} \quad (7.15)$$

donde $n_{3\omega}$, y n_ω son los índices de refracción para el haz de THG y fundamental, respectivamente. De igual manera, el ángulo externo de propagación del haz de SHG tipo *Cerenkov* se puede obtener a partir de las expresiones (7.6) y (7.7), y teniendo en cuenta los valores de los índices de refracción (ordinarios, por simplicidad) obtenidos por Zelmon [Zelmon 1997]. Así, para una longitud de onda del haz fundamental de 1450 nm se obtienen los ángulos externos teóricos de propagación $\theta_{SH} = 28.8^\circ$ y $\theta_{TH}^I = 49.8^\circ$, en excelente acuerdo con los valores obtenidos experimentalmente. Por tanto, se confirma que el proceso responsable de la generación de tercer armónico en geometría cónica es debida a un proceso de THG *Cerenkov* Tipo I.

Como se observa para ambos procesos, la distribución de intensidad no muestra una dependencia hexagonal, esto se debe a que el reducido tamaño de los dominios impide que se formen paredes bien definidas en las seis direcciones hexagonales, por lo que los dominios poseen forma cuasi-circular. Esta forma se refleja en la distribución circular de intensidad a lo largo de todo el cono. Así, la intensidad de los haces cónicos generados presenta una dependencia con respecto al ángulo acimutal que corresponde con los coeficientes efectivos no lineales de segundo orden d_{eff} del LiNbO_3 .

○ *Generación de tercer armónico Cerenkov Tipo II:*

A diferencia del proceso Tipo I, el haz de SHG en el proceso Tipo II se genera de manera colineal, y posteriormente se combina con el haz fundamental originando un cono de luz al triple de frecuencia. Dicha onda de THG se propaga en configuración

cónica formando un ángulo θ_{TH}'' con respecto a la propagación del haz fundamental, este ángulo se encuentra determinado por la condición de ajuste de fases:

$$k_{3\omega} \cos \theta_{TH}'' = k_{2\omega} + k_{\omega} \quad (7.16)$$

de donde el ángulo de propagación viene dado por:

$$\cos \theta_{TH}'' = \frac{2n_{2\omega} + n_{\omega}}{3n_{3\omega}} \quad (7.17)$$

La Figura 7.10 (a) muestra el esquema vectorial de un proceso THG *Cerenkov* Tipo II. A efectos de comparación, se muestra además el esquema vectorial de un proceso THG *Cerenkov* Tipo I. Como se observa, el proceso Tipo II se propaga siempre a un ángulo menor que el proceso Tipo I.

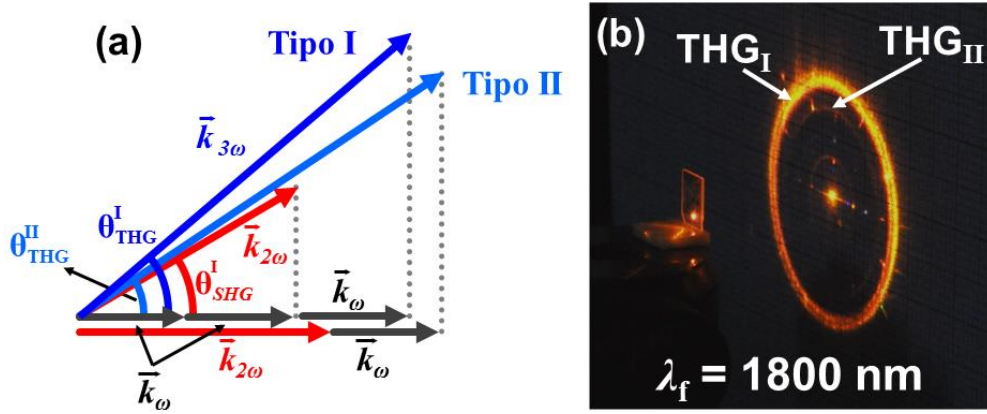


Figura 7.10 (a) Esquema vectorial de la generación de tercer armónico *Cerenkov* Tipo I y Tipo II. (b) Imagen de campo lejano de la respuesta no lineal correspondiente a la generación simultánea de THG *Cerenkov* Tipo I y Tipo II para una longitud de onda de bombeo de 1800 nm.

La Figura 7.10 (b) muestra una imagen de campo lejano donde es posible observar ambos procesos. De la comparación entre ellos, se observa no solo que se propagan a distintos ángulos ($\theta_{TH}^I \sim 40^\circ$ y $\theta_{TH}'' \sim 33^\circ$, Tipo I y Tipo II, respectivamente), sino también una clara diferencia en la intensidad generada. Esto es debido a que mientras que la generación de segundo armónico *Cerenkov* es eficiente gracias a la presencia de la estructura 2D de dominios ferroeléctricos, el proceso de SHG colineal no se genera eficientemente puesto que no se satisface la condición de ajuste de fases. Los ángulos externos de propagación obtenidos experimentalmente para los procesos *Cerenkov* Tipo I, y Tipo II son $\theta_{TH}^I \sim 40^\circ$ y $\theta_{TH}'' \sim 33^\circ$, que se encuentran

en buen acuerdo con los obtenidos teóricamente: $\theta_{TH}^I = 40.3^\circ$ y $\theta_{TH}^{II} = 33.0^\circ$, confirmando la naturaleza de ambas interacciones no lineales.

7.5.2 Generación de armónicos de orden superior mediante cascada de procesos $\chi^{(2)}$

Una vez demostrada la capacidad de las estructuras para generar procesos de THG tipo *Cerenkov*, el haz fundamental se sintonizó en un rango espectral comprendido entre 1150 nm y 2450 nm con el fin de analizar la posibilidad de obtener procesos no lineales de conversión de frecuencias orden superior. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 7.11 (a-d), en concreto, se muestran las imágenes de campo lejano obtenidas para la longitud de onda de bombeo 1450 nm, 1900 nm, 2100 nm y 2300 nm, respectivamente.

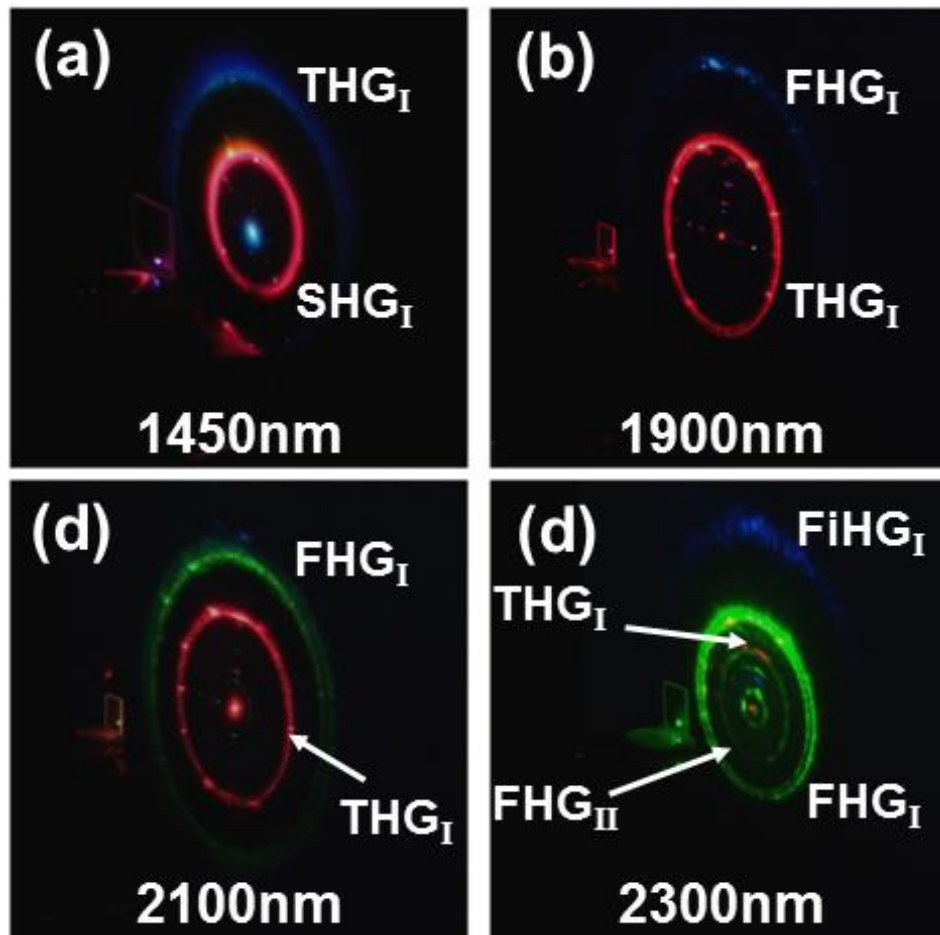


Figura 7.11 (a-d) Imágenes de campo lejano correspondientes a la generación de múltiples armónicos de alto orden en configuración cónica. El haz fundamental se encuentra sintonizado a 1450, 1900, 2100 y 2300 nm, respectivamente.

En todos los casos se observan haces cónicos a diferentes frecuencias y ángulos de propagación que corresponden con los procesos de generación de tercer armónico, cuarto armónico (FHG) y quinto armónico (FiHG). Los ángulos de propagación de dichos haces cónicos dependen de los procesos involucrados y se encuentran definidos por las condiciones de ajuste de fase para cada uno de los procesos de generación. Además, también se observa generación colineal de SHG y THG debida a la alta potencia de pico del haz incidente, que permite generar ambos procesos aun cuando no se cumplan las condiciones de ajuste de fase. La generación de estos procesos es necesaria para la obtención de THG y FHG *Cerenkov* Tipo II.

La Figura 7.12 (a-d) muestra esquemáticamente los diagramas vectoriales para el ajuste de fase de cada uno de los procesos de generación de armónicos mediante procesos cuadráticos en cascada tipo *Cerenkov* observados en este trabajo. Como se deduce de las imágenes, la generación de procesos de mayor orden cuenta con un mayor número de etapas. Así por ejemplo, los procesos de FHG constan de tres etapas: una primera etapa en la que se genera segundo armónico, otra para obtener THG mediante suma de frecuencias del haz de SHG y el haz fundamental, y una última etapa para obtener FHG mediante otro proceso de suma de frecuencias entre el haz de THG y el haz fundamental (Figura 7.12 (c)). De igual manera, los procesos de FiHG constan de cuatro etapas, las tres anteriores, y un proceso adicional de suma de frecuencias entre el haz de FHG y el haz fundamental (Figura 7.12 (d)). Nótese, que en los procesos Tipo I únicamente participa la componente longitudinal en cada uno de los procesos, mientras que en los procesos Tipo II la componente de SHG o THG involucrada es siempre colineal con el haz de bombeo. Por tanto, las condiciones de ajuste de fases para cada uno de los dos tipos de procesos pueden escribirse de forma general como:

$$\text{Tipo I} \quad k_{(i+1)\omega} \cos \theta_{(i+1)}^I = k_{i\omega} \cos \theta_i + k_{\omega} = (i+1) \cdot k_{\omega} \quad (7.18)$$

$$\text{Tipo II} \quad k_{(i+1)\omega} \cos \theta_{(i+1)}^{II} = k_{i\omega} + k_{\omega} \quad (7.19)$$

donde $k_{i\omega}$ es el vector de onda del armónico de orden i , y θ_i es el ángulo interno de propagación para el armónico tipo *Cerenkov* de orden i . Los superíndices I y II se refieren al tipo de proceso *Cerenkov*. Estas expresiones son una generalización para cualquier armónico de orden $(i + 1)$ de las ecuaciones (7.14) y (7.16). El ángulo de

propagación entre los haces generados y la dirección de propagación del haz fundamental viene definido como:

$$\cos \theta'_{(i+1)} = \frac{(i+1) \cdot k_{\omega}}{k_{(i+1)\omega}} = \frac{n_{\omega}}{n_{(i+1)\omega}} \quad (7.20)$$

$$\cos \theta''_{(i+1)} = \frac{k_{i\omega} + k_{\omega}}{k_{(i+1)\omega}} = \frac{i \cdot n_{i\omega} + n_{\omega}}{(i+1) \cdot n_{(i+1)\omega}} \quad (7.21)$$

donde $n_{i\omega}$ es el índice de refracción a la frecuencia $i\omega$.

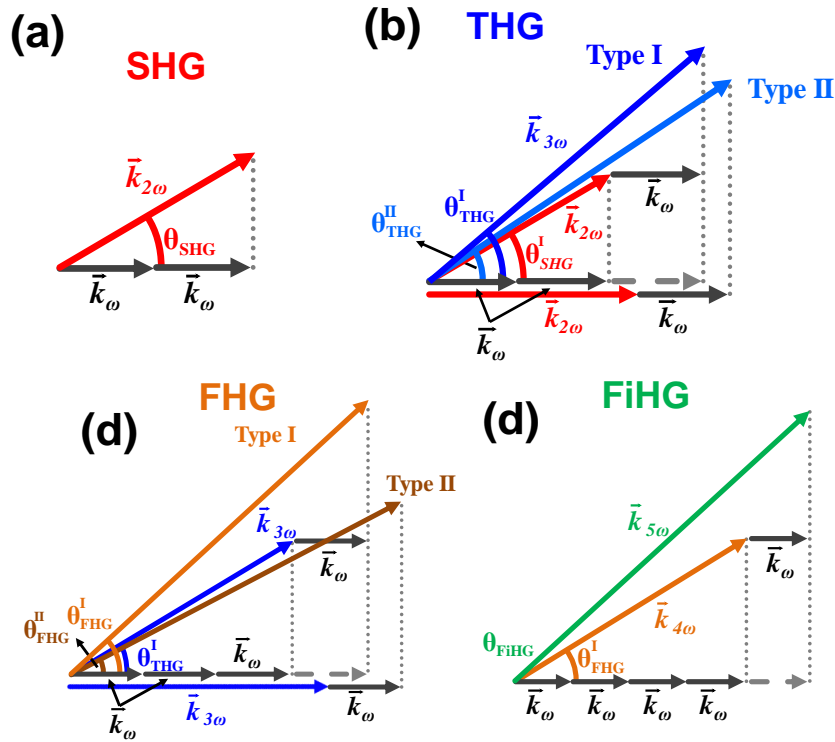


Figura 7.12. Diagrama esquemático mostrando las condiciones de ajuste de fase longitudinal para los procesos tipo *Cerenkov* (a) SHG, (b) THG Tipo I y II, (c) FHG Tipo I y II, y (d) FiHG.

La Figura 7.13 muestra la dependencia angular de los haces cónicos con polarización ordinaria para los distintos armónicos generados en función de la longitud de onda. Los círculos sólidos negros, rojos, verdes y azules representan los datos experimentales obtenidos para los haces de SHG, THG, FHG, y FiHG, respectivamente. Como se observa, el ángulo de los distintos haces disminuye a medida que aumenta la longitud de onda, de acuerdo con la relación de dispersión de los índices de refracción

del LiNbO_3 . De igual forma, los armónicos de orden superior se propagan a mayores ángulos. En línea continua se representan los ángulos externos calculados a partir de las expresiones (7.20) y (7.21), y considerando la ley de Snell. El código de colores sigue el mismo patrón que para los datos experimentales. En todos los casos los ángulos de propagación obtenidos experimentalmente se encuentran en buen acuerdo con los calculados teóricamente, para ambos tipos de procesos, Tipo I y Tipo II. Resultados similares se han obtenido para los haces cónicos con polarización extraordinaria.

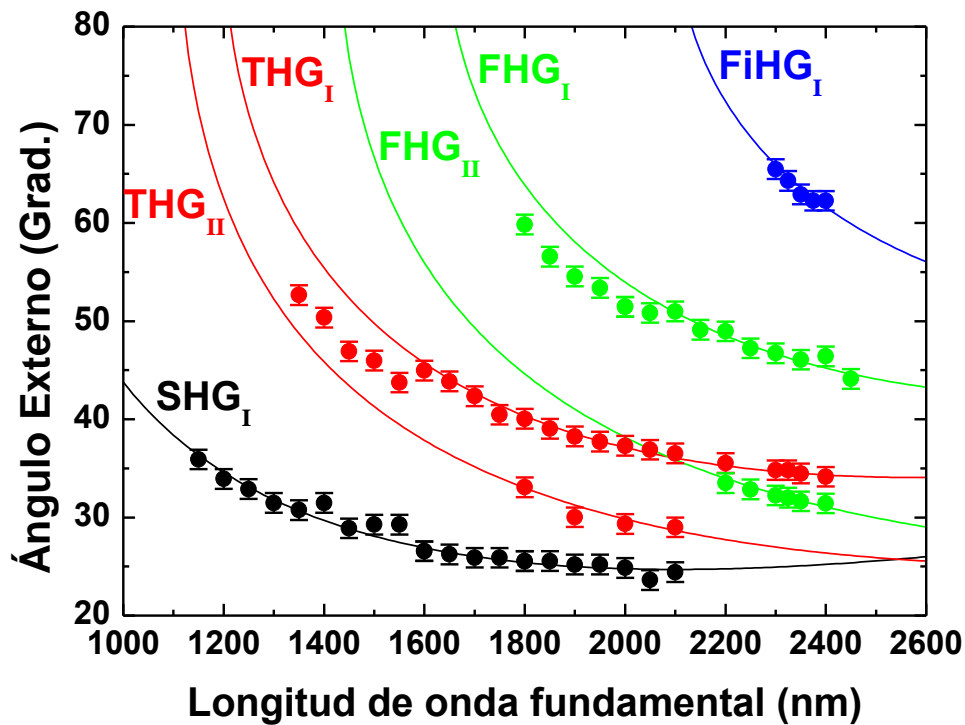


Figura 7.13. Dependencia angular de los armónicos generados en función de la longitud de onda del haz fundamental. Los cálculos teóricos y los datos experimentales se encuentran representados mediante líneas y puntos, respectivamente.

Trabajos previos han estudiado los procesos de generación de frecuencias *Cerenkov* Tipo I y Tipo II, sin embargo, se encontraba limitado a la generación de tercer armónico como máximo orden [Sheng 2011, Li 2012, Ayoub 2011]. En este trabajo, la generación de haces cónicos *Cerenkov* se incrementa hasta el quinto orden gracias principalmente a la optimización en el proceso de fabricación de patrones 2D de dominios ferroeléctricos. El pequeño tamaño de los dominios ferroeléctricos ($\sim 1 \mu\text{m}$) y el alto factor de llenado de la estructura 2D de dominios ferroeléctricos propicia: Por un lado, que exista una gran densidad de paredes de dominio en el área en la que incide el haz láser, favoreciendo por tanto la generación tipo *Cerenkov* gracias al fuerte

incremento de la eficiencia de conversión en las paredes de dominio. Por otro lado, la presencia de una gran cantidad de vectores de red recíproca en múltiples direcciones del cristal, propiciando que el desfase en la dirección transversal Δk sea cercano a cero. Como resultado, un gran número de condiciones de ajuste de fase pueden ser satisfechas simultáneamente y por tanto, los armónicos de alto orden obtenidos se generan de manera eficiente y sintonizable en forma de haces cónicos.

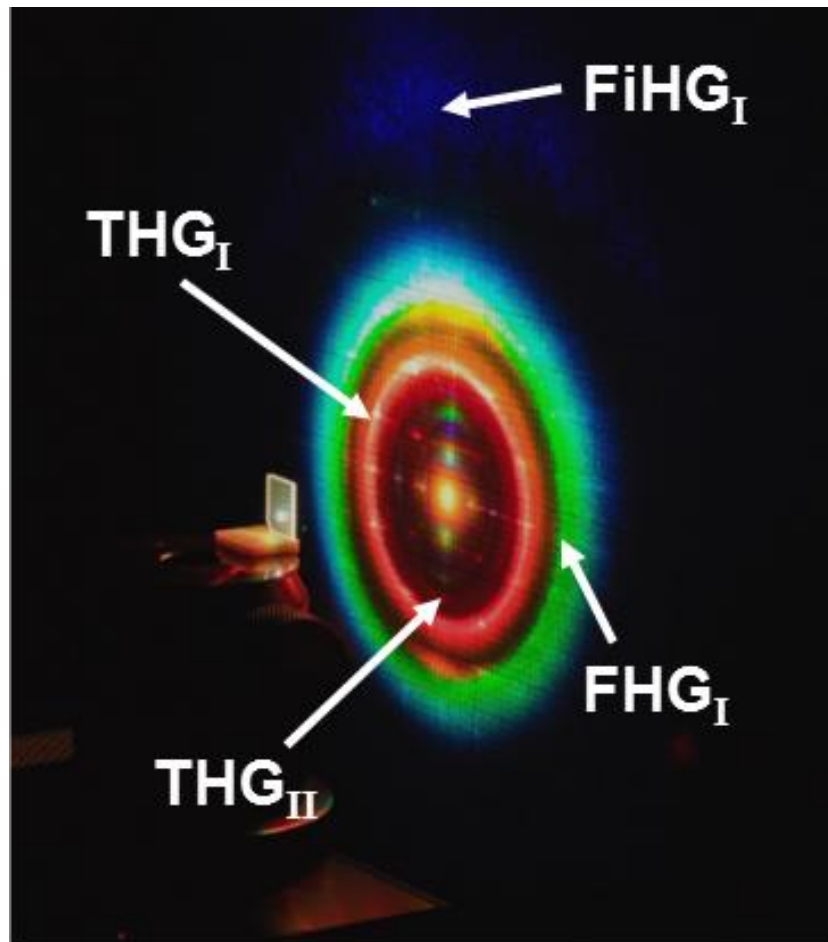


Figura 7.14. Imagen de campo lejano correspondiente a la generación simultánea de múltiples armónicos *Cerenkov* de alto orden. El haz fundamental estaba sintonizado a 2100 nm. Emisiones roja, verde y azul se obtienen simultáneamente a través de procesos en cascada de tercer, cuarto y quinto armónico de la onda fundamental.

Finalmente, la Figura 7.14 muestra la imagen de campo lejano de la respuesta no lineal obtenida cuando el haz fundamental sintonizado a 2100 nm incide sobre la red cuadrada de dominios ferroeléctricos. Se observan varios anillos concéntricos multicolores correspondientes a la generación de armónicos en configuración cónica. En particular, el anillo rojo corresponden con la generación de tercer armónico a 700 nm, el

anillo verde corresponde con la generación de cuarto armónico a 525 nm, y el anillo azul corresponde con la generación de quinto armónico a 420 nm. Además, se observa un anillo rojo adicional con una intensidad menor. Este anillo se corresponde con la generación de tercer armónico *Cerenkov* Tipo II. Es importante mencionar, que el haz de SHG *Cerenkov* es prácticamente inapreciable en la imagen de campo lejano. Esto es debido a la limitación experimental que posee la cámara digital para detectar haces infrarrojos a ~ 1050 nm. Este resultado, representa la demostración experimental de la generación simultánea de armónicos de diferentes órdenes (desde segundo hasta quinto) en configuración cónica en una única estructura bidimensional de dominios ferroeléctricos en LiNbO_3 .

7.5.3 Análisis de la respuesta no lineal en función de la polarización

Durante todos los experimentos anteriores, se ha mantenido la polarización lineal del haz fundamental fija a lo largo del eje x del cristal -eje horizontal $\gamma = 0^\circ$ -. Sin embargo, como se ha detallado en apartados anteriores, la distribución de intensidad de los haces generados varía en función de la dirección de polarización, de acuerdo a la modulación acimutal del coeficiente no lineal efectivo involucrado en el proceso. La Figura 7.15 (a-d) muestra las imágenes de campo lejano correspondientes a la respuesta no lineal cuando el haz fundamental sintonizado a 2200nm se encuentra polarizado linealmente a $\gamma = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$, y 135° , respectivamente. El ángulo γ corresponde a la rotación de la polarización lineal con respecto al eje x en sentido anti-horario. Como se observa, cuando el haz fundamental se encuentra linealmente polarizado a lo largo del eje x , la distribución de intensidad para los haces cónicos de tercer y cuarto armónico presenta un máximo en la parte superior de la imagen. De igual manera, para las rotaciones sucesivas de la polarización lineal, el máximo de la distribución de intensidad se rota un ángulo 2γ .

Un comportamiento similar se obtiene para la generación de cuarto y quinto armónico representado en la Figura 7.15 (e, f). Como se observa, cuando la polarización rota 90° , el máximo de la intensidad se invierte de arriba abajo –el patón no lineal rota 180° -.

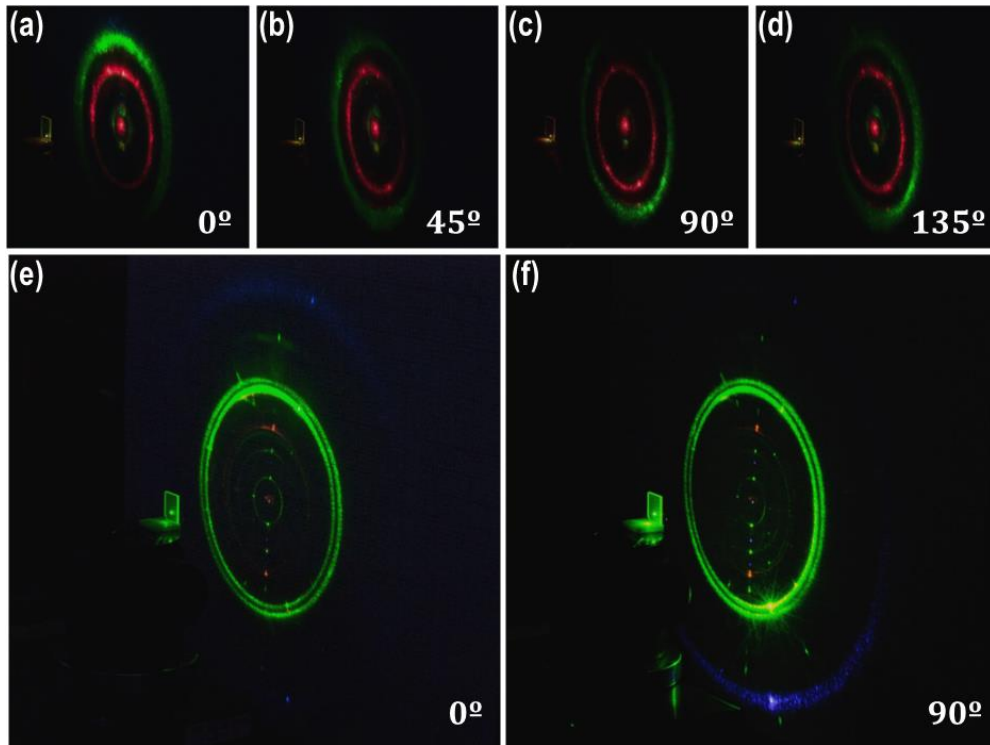


Figura 7.15. Efecto de la polarización del haz fundamental en los patrones no lineales generados. (a-d) Tercer y cuarto armónico *Cerenkov* para diferentes ángulos de la polarización lineal. De izquierda a derecha: $\gamma = 0^\circ$, 45° , 90° y 135° , respectivamente. (e-f) Imágenes de campo lejano de la respuesta no lineal obtenidas cuando la dirección de polarización lineal del haz fundamental se encuentra paralela al eje x ($\gamma = 0^\circ$) y al eje y ($\gamma = 90^\circ$) del cristal. Se observan los anillos correspondientes a los procesos FHG y FiHG tipo *Cerenkov*.

Estos resultados se encuentra en buen acuerdo con la dependencia acimutal de la intensidad en los procesos no lineales de segundo orden en LiNbO_3 descritos anteriormente, confirmando que la generación de armónicos de alto orden en geometría cónica se produce mediante una cascada de procesos no lineales de segundo orden.

7.5.4 Difracción *Raman-Nath* no lineal

La generación de procesos de difracción *Raman-Nath* no lineal se produce cuando se satisfacen las condiciones de ajuste de fases transversales. Estas dependen fuertemente de la forma y periodicidad de la estructura bidimensional de dominios ferroeléctricos. Es por ello, que a diferencia de la generación tipo *Cerenkov*, las direcciones de propagación de la onda generada se encuentran gobernadas por el periodo y el tipo de red no lineal. De hecho, la estructura 2D de dominios ferroeléctricos debe de contener pocos errores y el periodo de la red debe de ser lo suficientemente pequeño para poder visualizar los procesos NLRN. Su eficiencia de conversión es del

mismo orden que la obtenida en los procesos tipo *Cerenkov*, ya que ambos procesos únicamente satisfacen las condiciones de ajuste de fase longitudinal o transversal, pero no ambas simultáneamente. Es por ello que ambos procesos se originan simultáneamente, por lo que es posible observar ambos fenómenos en una misma estructura 2D de dominios ferroeléctricos. Un requisito importante a la hora de visualizar procesos NLRN concierne a la longitud de interacción, la cual debe ser reducida para que $\Delta k \cdot L \approx 0$, por lo que la generación de procesos no lineales *Raman-Nath* en general es más complicada de obtener que la generación tipo *Cerenkov*.

La condición de ajuste de fases transversal para la generación de segundo armónico mediante difracción *Raman-Nath* no lineal se expresa como:

$$k_{2\omega} \sin \alpha_{SH}^{(m_1, m_2)} = \left| \vec{G}_{m_1, m_2} \right| \quad (7.22)$$

donde $\alpha_{SH}^{(m_1, m_2)}$ es el ángulo de propagación interna, y \vec{G}_{m_1, m_2} es el vector de red recíproca para el orden (m_1, m_2) , siendo m_1 y m_2 números enteros. Si consideremos una red cuadrada, es posible simplificar la expresión (7.22) como:

$$k_{2\omega} \sin \alpha_{SH}^{(m_1, m_2)} = \left| \vec{G}_{m_1, m_2} \right| = G_0 \sqrt{m_1^2 + m_2^2} \quad (7.23)$$

donde $G_0 = 2\pi/\Lambda$, siendo Λ el periodo de la estructura.

Es decir, las direcciones de propagación en la generación de segundo armónico mediante procesos NLRN vienen impuestas por la periodicidad y el orden de la estructura 2D de dominios ferroeléctricos, dando como resultado direcciones discretas de propagación. Este proceso es sintonizable en un amplio rango de frecuencias, ya que para una frecuencia dada el proceso de ajuste de fase es el mismo, variando únicamente el ángulo de propagación.

La Figura 7.16 (a) muestra, a modo de ejemplo, la imagen en campo lejano de la respuesta no lineal de un proceso de generación de segundo armónico en una estructura 2D de dominios ferroeléctricos para una longitud de onda del haz fundamental de 1064 nm. Se observan los anillos correspondientes a la generación de segundo armónico tipo *Cerenkov* junto con una serie de puntos discretos en forma de red cuadrada distribuidos en la parte central de la imagen. La Figura 7.16 (b) muestra un detalle de la parte central

de la imagen donde se observan puntos discretos que corresponden a la generación de SHG mediante NLRN. Cada una de estas direcciones se ha identificado con un orden (m_1, m_2) de interacción del proceso SHG mediante NLRN definidos por la estructura ferroeléctrica, que en este caso tiene un periodo de $\sim 3 \mu\text{m}$. En la figura se encuentran señalados mediante flechas los órdenes $(1,0)$, y $(1,1)$, así como los órdenes simétricos - estos se definen como aquellos que cumplen que $m_1^2 + m_2^2 = m_1'^2 + m_2'^2$, donde $m_1'^2$ y $m_2'^2$ son números enteros-.

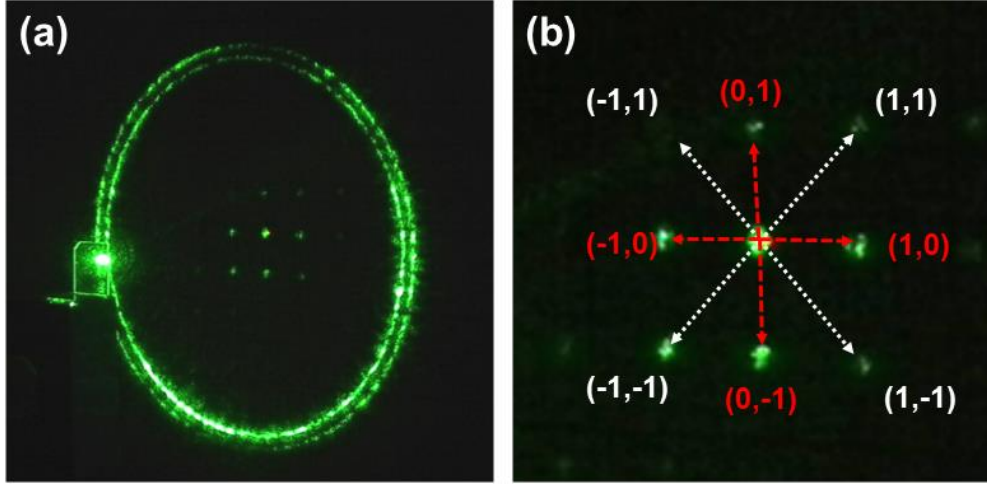


Figura 7.16 (a) Imagen de campo lejano de la respuesta no lineal de una estructura 2D cuando la longitud de onda del haz fundamental es 1064 nm. (b) Detalle de la parte central de la imagen donde se observan puntos discretos que corresponden a la generación de SHG mediante NLRN a orden $(1,0)$ y $(1,1)$. Los vectores de red recíproca responsables de cada proceso se encuentran indicados.

La generación de tercer armónico mediante procesos cuadráticos en cascada involucra la generación de segundo armónico vía NLRN para un orden (m_1, m_2) tal y como se ha descrito previamente, seguido de un proceso de suma de frecuencias (vía NLRN) entre el haz de segundo armónico generado previamente y el haz fundamental involucrando otro vector de red a orden (n_1, n_2) . Para que este proceso se produzca, deben de satisfacerse simultáneamente las condiciones de ajuste de fases para la generación de segundo armónico (expresión (7.22)), y para la suma de frecuencias entre este haz generado y el haz fundamental, esta puede escribirse como:

$$k_{3\omega} \sin \alpha_{TH}^{(a,b)} = \left| k_{2\omega} \sin \alpha_{SH}^{(m_1, m_2)} \cdot \vec{u}_{m_1, m_2} + \vec{G}_{n_1, n_2} \right| \quad (7.24)$$

donde $\vec{u}_{m_1, m_2} = \frac{\vec{G}_{m_1, m_2}}{|\vec{G}_{m_1, m_2}|}$. Es decir:

$$k_{3\omega} \sin \alpha_{TH}^{(a,b)} = |\vec{G}_{m_1, m_2} + \vec{G}_{n_1, n_2}| = |\vec{G}_{m_1+n_1, m_2+n_2}| \quad (7.25)$$

donde $\alpha_{TH}^{(a,b)}$ es el ángulo de propagación interna, y $(a,b) = (m_1 + n_1, m_2 + n_2)$ indica el orden de la interacción. En el caso de una red cuadrada, la expresión anterior puede simplificarse como:

$$k_{3\omega} \sin \alpha_{TH}^{(a,b)} = |\vec{G}_{m_1, m_2} + \vec{G}_{n_1, n_2}| = G_0 \sqrt{(m_1 + n_1)^2 + (m_2 + n_2)^2} \quad (7.26)$$

De donde se deduce, que al igual que los procesos de SHG, los procesos de THG vía NLRN también generan haces que se propagan en direcciones discretas y son sintonizables en un amplio rango espectral.

De igual manera, mediante procesos sucesivos de suma de frecuencias pueden obtenerse armónicos de orden superior. Realizando el mismo desarrollo que el llevado a cabo para la generación de tercer armónico mediante NLRN se pueden escribir las condiciones de ajuste de fases para la generación de armónicos de orden i como:

$$k_{i\omega} \sin \alpha_i^{(a_i, b_i)} = |\vec{G}_{m_1, m_2} + \vec{G}_{n_1, n_2} + \dots| \quad (7.27)$$

siendo $\alpha_i^{(a_i, b_i)}$ el ángulo de propagación interna del armónico de orden i , para el orden de la red (a_i, b_i) . Por último, simplificando esta expresión para el caso de una red cuadrada:

$$k_{i\omega} \sin \alpha_i^{(a_i, b_i)} = |\vec{G}_{m_1, m_2} + \vec{G}_{n_1, n_2} + \dots| = G_0 \sqrt{(m_1 + n_1 + \dots)^2 + (m_2 + n_2 + \dots)^2} \quad (7.28)$$

La Figura 7.17 (a) muestra esquemáticamente los diagramas vectoriales para las condiciones de ajuste de fases de los distintos armónicos observados en este trabajo (desde el segundo hasta el quinto orden). Como se observa, en todos los casos se produce un proceso de suma de frecuencias entre la componente transversal del armónico anterior y el haz fundamental, mediado por los vectores de red recíproca \vec{G}_{m_1, m_2} . La Figura 7.17 (b, c) muestra las imágenes de campo lejano correspondientes con la generación de NLRN obtenidas cuando el haz fundamental se sintonizó en 1900

nm y 2300 nm, respectivamente. En todos los casos, los experimentos se llevan a cabo en la red cuadrada de periodo $\sim 2 \mu\text{m}$ mostrada en la Figura 7.8 (a). Además de los haces cónicos debidos a los procesos en cascada *Cerenkov*, se observa una serie de anillos y puntos discretos correspondientes a los armónicos de tercer, cuarto y quinto orden. En la figura han sido identificados como $\alpha_i^{(a,b)}$, donde el índice “ i ” hace referencia al orden del armónico ($i = 2, \dots, 5$) y (a,b) representa el vector de red recíproca responsable de la interacción. De acuerdo a la naturaleza de estos procesos y a la disposición cuadrada de la red de dominios ferroeléctricos, los patrones no lineales deberían mostrar puntos discretos distribuidos en direcciones simétricas. Sin embargo, en muchos casos se observan conos de luz. Este efecto se origina por la forma cuasi-circular de los dominios, ya que los haces de luz generada se desdoblan en las paredes de dominio siguiendo esta forma cuasi-circular, por lo que finalmente se obtienen conos de luz.

La Figura 7.17 (d) muestra los ángulos externos de propagación en función de la longitud de onda del haz fundamental obtenidos experimentalmente cuando el haz fundamental se sintonizó en el rango de longitudes de onda (1600-2400 nm). Los puntos sólidos azules, naranjas y verdes se corresponden con los armónicos de tercer, cuarto y quinto orden, respectivamente. Las líneas sólidas corresponden a los valores teóricos calculados a partir de la expresión (7.28) considerando los distintos órdenes de interacción. El código de colores es igual al empleado para los datos experimentales. El orden de interacción de los procesos se indica a la derecha de la gráfica. Como se observa, a medida que aumenta el orden de interacción con la red, también lo hace el ángulo de propagación para una misma longitud de onda. Asimismo, si se mantiene fijo un orden de interacción puede observarse que los armónicos de orden superior se propagan a un menor ángulo. Por último, el ángulo de propagación también aumenta con la longitud de onda del haz fundamental. El buen acuerdo entre los datos experimentales y los ajustes teóricos confirma la naturaleza del proceso en la generación de múltiples armónicos vía NLRN mediante interacciones a órdenes (1,0), (1,1), (2,0), (2,1) y (2,2).

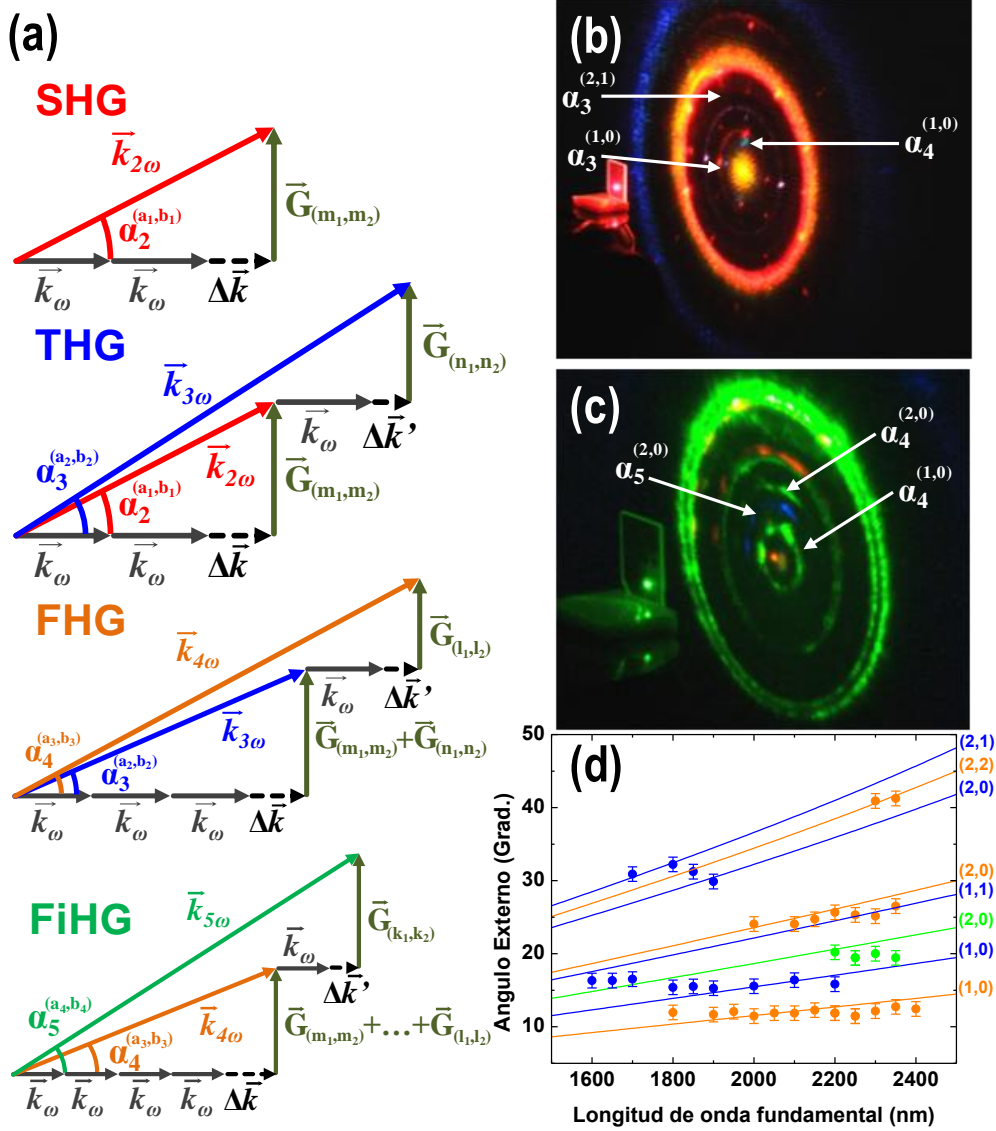


Figura 7.17 (a) Diagrama esquemático mostrando las condiciones de ajuste de fase transversal de los procesos en cascada *Raman-Nath* para los diferentes procesos observados en este trabajo. De arriba abajo: generación de segundo, tercer, cuarto y quinto armónico. (b, c) Imágenes de campo lejano de la respuesta no lineal obtenida cuando la longitud de onda del haz fundamental es 1900nm y 2300, respectivamente. Los anillos internos y puntos discretos han sido identificados como $\alpha_i^{(a,b)}$, donde “i” es el orden del armónico ($i = 2, \dots, 5$) y (a,b) es el orden del proceso *Raman-Nath* involucrado. (d) Dependencia angular de los patrones *Raman-Nath* en función de la longitud de onda del haz fundamental. Ajustes teóricos (líneas), datos experimentales (puntos). Las líneas azules, naranjas y verdes corresponden con el tercer, cuarto y quinto armónico, respectivamente.

Por último, cabe resaltar que la coexistencia de ambos procesos, *Cerenkov* y *Raman-Nath*, permite la generación de haces cónicos procedentes de los múltiples armónicos a diferentes ángulos. La Figura 7.18 muestra el conjunto de todos los

posibles ángulos externos obtenidos cuando la longitud de onda generada es 500 nm. Como se observa, para una frecuencia de conversión en el espectro visible verde se puede llegar a obtener una dispersión angular del orden de 40° o 50°. De la misma manera, para un ángulo fijo, distintas longitudes de onda pueden obtenerse a través de los diferentes procesos. Como se comentó anteriormente, la generación de haces cónicos presenta un gran interés en diversas aplicaciones fotónicas. En este contexto, la posibilidad una fuente compacta que genere haces cónicos sintonizables con diferentes ángulos de propagación puede presentar numerosas ventajas en diversos dispositivos fotónicos.

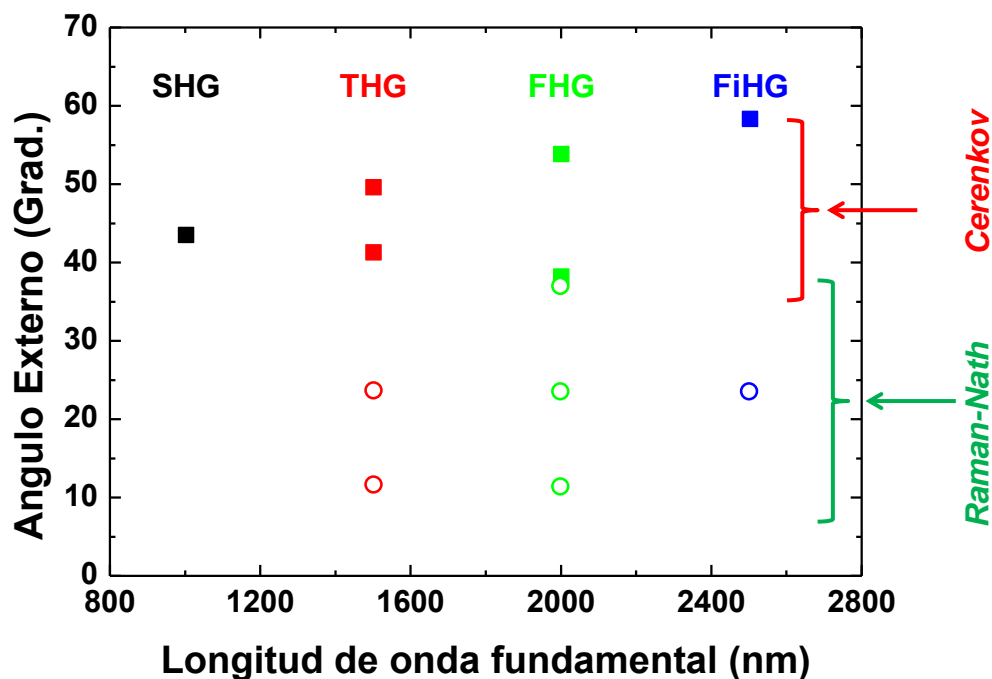


Figura 7.18 Ángulos externos obtenidos experimentalmente mediante diferentes procesos para una frecuencia de conversión de 500 nm. Cuadrados sólidos: generación de altos armónicos *Cerenkov*. Círculos abiertos: Generación de altos armónicos *Raman-Nath*.

7.5.5 Difracción *Bragg* no lineal. Generación de segundo armónico

La generación de segundo armónico mediante difracción *Bragg* no lineal se produce cuando se satisfacen simultáneamente las condiciones de ajuste de fase longitudinal y transversal:

$$k_{2\omega} \cos \theta_B = 2k_\omega \quad (7.29)$$

$$k_{2\omega} \sin \theta_B^{(m_1, m_2)} = \left| \vec{G}_{m_1, m_2} \right| = \frac{2\pi}{\Lambda} \sqrt{m_1^2 + m_2^2} \quad (7.30)$$

donde θ_B es el ángulo de propagación interna de la SHG mediante difracción *Bragg* no lineal. La expresión (7.29) implica que los procesos SHG tipo *Cerenkov* y difracción *Bragg* no lineal se propagan al mismo ángulo externo para cualquier longitud de onda. De la misma manera, la expresión (7.30) implica que la difracción *Bragg* no lineal se genera en direcciones de propagación discretas que coinciden con las de algún orden (m_1, m_2) de los procesos NLRN. Por tanto, la imagen de campo lejano generada por los procesos de SHG mediante difracción *Bragg* no lineal consiste en puntos discretos superpuestos sobre el anillo correspondiente a la CSHG.

La eficiencia de conversión de los procesos *Bragg* es varios órdenes de magnitud superior a la de los procesos *Cerenkov* o NLRN, debido a que los primeros satisfacen de manera completa las condiciones de ajuste de fase, mientras que los segundos únicamente satisfacen las condiciones longitudinal o transversal. Sin embargo, dado que las condiciones de ajuste de fases son mucho más restrictivas, la dificultad a la hora de obtener el proceso es notablemente superior.

A partir de las condiciones de ajuste de fase impuestas mediante las expresiones (7.29) y (7.30) se puede obtener el desfase Δk entre las ondas fundamental y generada para un proceso de generación de segundo armónico mediante difracción *Bragg* no lineal. La Figura 7.19 muestra dos redes cuadradas de dominios ferroeléctricos que poseen periodos diferentes, junto con el desfase Δk en función de la longitud de onda del haz fundamental calculado para distintos órdenes interacción de SHG mediante NLBD en ambas estructuras. Por simplicidad, únicamente se ha representado el desfase para la polarización ordinaria. La primera de las estructuras (Figura 7.19 (a)) es una red cuadrada de dominios ferroeléctricos con un tamaño lateral de $\sim 3 \mu\text{m}$, y separación

entre dominios de $\sim 3 \mu\text{m}$ (periodo $\Lambda = 6 \mu\text{m}$). En dicha estructura las condiciones de ajuste de fase ($\Delta k = 0$) para la generación de SHG, en el rango espectral 1600-2400 nm, se cumplen para dos órdenes de interacción: (2,2) para $\lambda_{\omega} \sim 1800 \text{ nm}$, y (2,1) para $\lambda_{\omega} \sim 2250 \text{ nm}$ (Figura 7.19 (b)).

La segunda estructura analizada (Figura 7.19 (c)) presenta tamaños de dominio del orden de $\sim 1.25 \mu\text{m}$, y separación entre dominios de $\sim 1.25 \mu\text{m}$ (periodo $\Lambda = 2.5 \mu\text{m}$). En este caso, únicamente se satisfacen las condiciones de ajuste de fase para el orden (1,0) cuando la longitud de onda del haz fundamental se encuentra sintonizada en $\sim 2100 \text{ nm}$ (Figura 7.19 (d)). Si bien esta segunda estructura 2D permite obtener el proceso a un orden de interacción menor que la primera, y por tanto de forma más eficiente, la longitud de onda del haz de SHG es difícilmente detectable (dada la sensibilidad en dicha región espectral) mediante el sensor de Si de la cámara fotográfica. Por ello, para los experimentos de SHG mediante difracción *Bragg* no lineal se llevaron a cabo en la red cuadrada de periodo $\Lambda = 6 \mu\text{m}$.

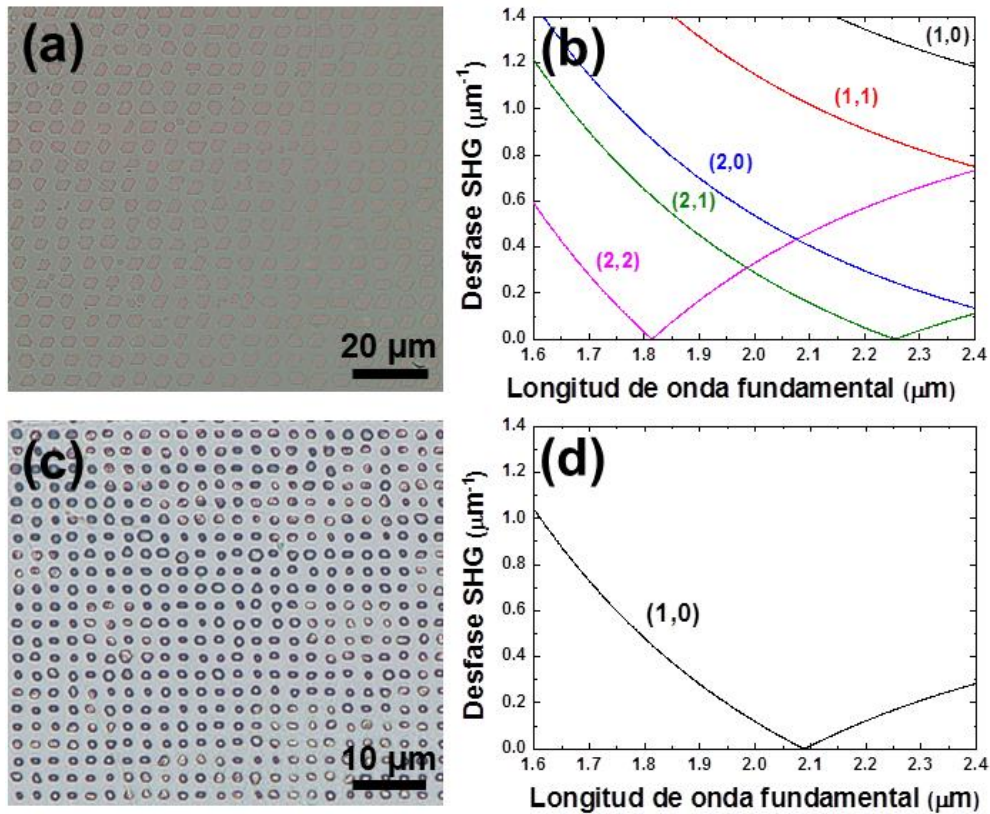


Figura 7.19. Izquierda: micrografías ópticas de las estructura 2D de dominios ferroeléctricos. Derecha: desfase Δk de distintos procesos *Bragg* en función de la longitud de onda del haz fundamental para: (b) red cuadrada de periodo $6 \mu\text{m}$, y (d) red cuadrada de periodo $2.5 \mu\text{m}$.

La Figura 7.20 muestra las imágenes de campo lejano de la respuesta no lineal obtenidas en una red cuadrada de dominios ferroeléctricos de periodo $\Lambda = 6 \mu\text{m}$, para distintas longitudes de onda del haz fundamental en el rango espectral (1600-1950 nm). Como se observa, en el rango 1800-1900 se obtienen cuatro puntos discretos distribuidos simétricamente sobre el anillo morado correspondiente a la generación de segundo armónico *Cerenkov*. Estos, se corresponden con la generación de segundo armónico mediante NLBD para los cuatro órdenes simétricos $(m_1, m_2) = (2,2), (2,-2), (-2,2)$, y $(-2,-2)$. La intensidad de estos cuatro puntos es al menos tres órdenes de magnitud superior que la que se obtiene mediante los procesos *Cerenkov* o *Raman-Nath*, tal y como se espera de un proceso que satisface de manera completa las condiciones de ajuste de fase. El color del haz de segundo armónico es debido al color morado que le asigna la cámara digital a los haces infrarrojos a 925 nm. Además, en todos los casos se observa la coexistencia de procesos SHG y THG tipo *Cerenkov*, e incluso FHG tipo *Cerenkov* para el mismo rango de longitudes de onda del haz fundamental donde se genera la difracción *Bragg* no lineal.

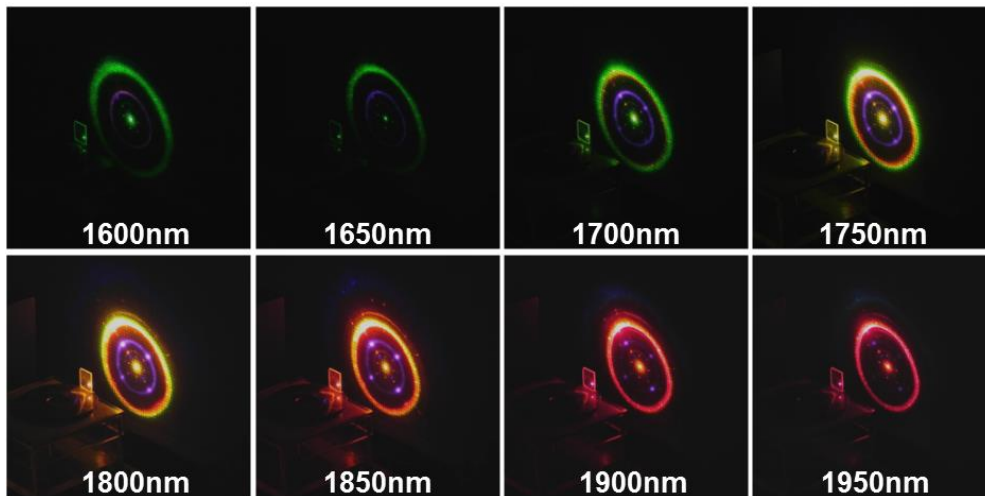


Figura 7.20. Evolución de la respuesta no lineal generada en función la longitud de onda del haz fundamental en el rango 1600-1950 nm para una red cuadrada de dominios con un periodo de $\Lambda = 6 \mu\text{m}$. Se observa como los cuatro puntos discretos correspondientes con el proceso de SHG mediante NLBD a orden (2,2) se generan en el rango de longitudes de onda 1700-1900 nm, mostrando el máximo de intensidad en torno a 1800 nm.

La Figura 7.21 (a) muestra un detalle de la imagen de campo lejano correspondiente a la respuesta no lineal obtenida cuando el haz de bombeo es sintonizado a 1850 nm. En esta imagen se aprecia de forma mucho más clara los cuatro puntos intensos distribuidos sobre el anillo de CSHG. En el centro de la imagen se

observan además puntos discretos que se corresponden con procesos SHG y THG vía interacciones *Raman-Nath*. Como se observa, los puntos morados, que corresponden con las interacciones *Raman-Nath* a orden (1,1) poseen una intensidad mucho menor que los puntos discretos obtenidos mediante difracción *Bragg* no lineal.

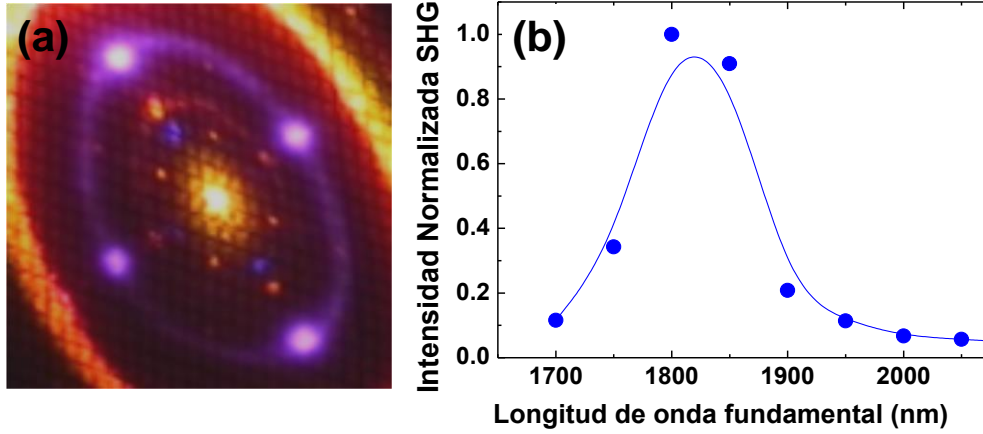


Figura 7.21 (a) Detalle de la imagen de campo lejano de la respuesta no lineal obtenida a partir de la red cuadrada de periodo $2.5 \mu\text{m}$ para una la longitud de onda del haz fundamental $\lambda = 1850 \text{ nm}$. (b) Intensidad normalizada de SHG mediante NLBD en función de la longitud de onda del haz fundamental. La máxima intensidad se obtiene en torno a 1800 nm . Los círculos sólidos representan los datos teóricos y la línea representa el ajuste teórico.

A través del análisis de las imágenes de campo lejano mostradas en la Figura 7.20 se ha estudiado como varía la intensidad en la generación de los procesos de SHG tipo *Bragg* en función de la longitud de onda del haz de bombeo. La Figura 7.21 (b) muestra la intensidad normalizada de la generación de segundo armónico mediante NLBD en el rango espectral ($1700\text{-}2050 \text{ nm}$) en función de la longitud de onda del haz fundamental (círculos sólidos). Como se observa, la máxima intensidad de generación se obtiene cuando la longitud de onda fundamental es $1800\text{-}1850 \text{ nm}$ aproximadamente de acuerdo teórico realizado previamente (ver Figura 7.19 (b)). A su vez, la intensidad es prácticamente nula para valores inferiores a 1700 nm o superiores a 1900 nm .

Si consideremos el desfase calculado previamente, existe un desacuerdo entre la tolerancia espectral teórica y el rango espectral de sintonizabilidad obtenido experimentalmente. De hecho, de acuerdo a la expresión $I_{2\omega}^{NORM} \propto \text{sinc}^2(\Delta k L/2)$, la tolerancia espectral teórica es del orden de los $\Delta\lambda \sim 2 \text{ nm}$. Por su parte, la anchura espectral de sintonizabilidad obtenida experimentalmente es del orden de los $\sim 120 \text{ nm}$. Esta diferencia puede ser entendida de acuerdo a dos factores: la generación de segundo

armónico mediante NLBD en ambas componentes de la polarización (ordinaria y extraordinaria), y la anchura espectral de los pulsos láser (~40 nm).

En este sentido, la condición de ajuste de fases para las componentes de polarización ordinaria y extraordinaria se satisface a las longitudes de onda del haz fundamental 1814 nm, y 1764 nm, respectivamente. Así, dado que en ambos casos la tolerancia espectral es del orden de $\Delta\lambda \sim 2$ nm, estos procesos son distinguibles espectralmente. Sin embargo, y debido a la anchura espectral de los pulsos láser (~40 nm), experimentalmente se produce un solapamiento espectral entre ambas componentes. Así, la Figura 7.21 (b) muestra la suma de las convoluciones entre la tolerancia espectral para ambas componentes de la polarización y un haz gaussiano de anchura 40nm, similar al espectro láser. Como se observa, la anchura a media altura del espectro resultante es del orden de ~100 nm, de acuerdo a la sintonizabilidad experimental obtenida previamente.

7.5.6 Difracción *Bragg* no lineal. Generación de tercer armónico

Para generar THG mediante difracción *Bragg* no lineal es necesario que tanto el proceso SHG como el proceso sucesivo de suma de frecuencias satisfagan simultáneamente las condiciones longitudinal y transversal de ajuste de fases para ambos procesos. Es decir, debe de cumplirse:

$$\vec{k}_{2\omega} - 2\vec{k}_{\omega} - \vec{G}_{mn} = 0 \quad (7.31)$$

$$\vec{k}_{3\omega} - \vec{k}_{2\omega} - \vec{k}_{\omega} - \vec{G}_{m'n'} = 0 \quad (7.32)$$

El periodo que debe de tener la estructura 2D en función tanto de la longitud de onda del haz fundamental como del orden de interacción se puede obtener desarrollando las ecuaciones anteriores, de esta manera:

$$\Lambda_{SHG} = \frac{\lambda}{2} \sqrt{m^2 + n^2} (n_{2\omega}^2 - n_{\omega}^2)^{-1/2} \quad (7.33)$$

$$\Lambda_{THG} = \frac{\lambda}{3} \sqrt{m'^2 + n'^2} (n_{3\omega}^2 - n_{\omega}^2)^{-1/2} \quad (7.34)$$

En la Figura 7.22 se muestra como varía el periodo de red necesario en función de la longitud de onda del haz fundamental para generar SHG y THG mediante procesos

de difracción *Bragg* no lineal involucrando diversos órdenes de interacción. Las líneas negras representan los ajustes para los procesos de SHG, y las líneas rojas corresponden con los procesos de THG, el orden de interacción de cada uno de los procesos se encuentra indicado en la figura. Las líneas azules marcan el punto en el que ambos procesos coinciden, es decir, el periodo de la red necesario para la generación eficiente de THG. Esto ocurre para un periodo de red de $\sim 2.2 \mu\text{m}$ y una longitud de onda del haz fundamental de $\sim 1850 \text{ nm}$.

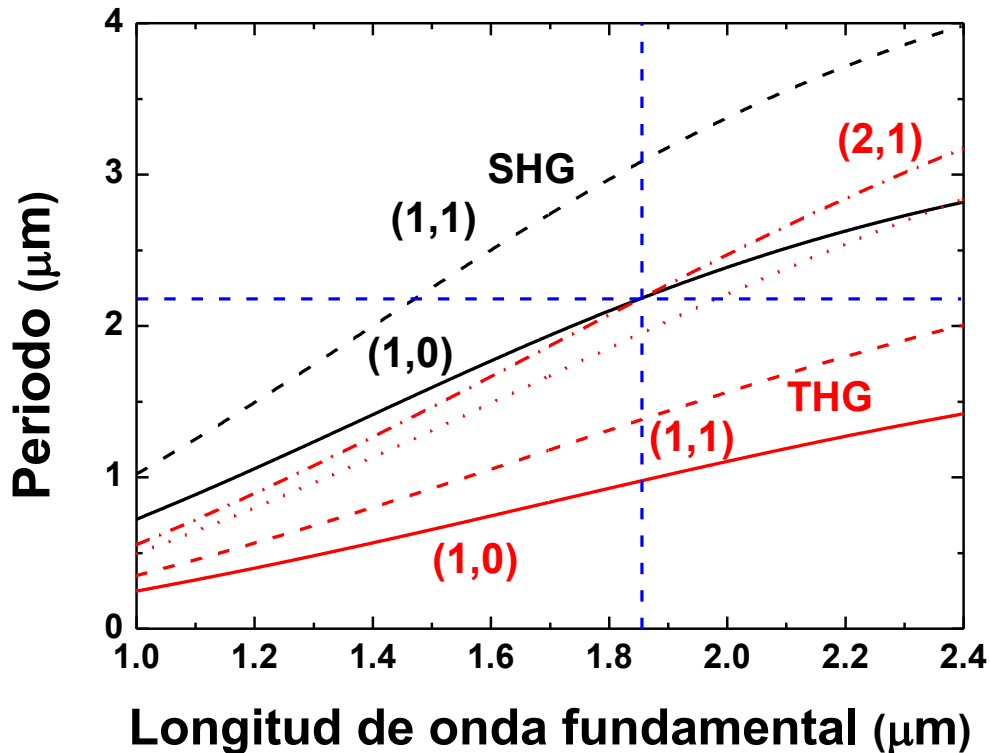


Figura 7.22. Periodo necesario en función de la longitud de onda del haz fundamental para la generación de SHG y THG mediante NLBD a distintos órdenes de interacción. Las líneas discontinuas azules horizontales y verticales muestran el periodo y la longitud de onda a las cuales se satisfacen las condiciones de ajuste de fase para los procesos SHG a orden (1,0) y THG a orden (2,1).

La demostración experimental de este proceso se muestra en la Figura 7.23 (a). Los experimentos se realizaron en una red de periodo $2.5 \mu\text{m}$, valor muy próximo al calculado teóricamente para la generación simultánea SHG y THG tipo *Bragg*. La longitud de onda de bombeo se optimizó para 1900 nm . Como puede observarse la generación de THG se obtiene de manera eficiente en ocho direcciones distribuidas en forma de puntos discretos sobre el haz cónico correspondiente a la THG tipo *Cerenkov*. Dichas direcciones discretas se corresponden con la generación de THG mediante procesos *Bragg* a ordenes simétricos (2,1), (-2,1), (1,2), etc., marcados por flechas en la

Figura 7.23 (b). Además, se observan cuatro spots morados situados de manera simétrica con respecto a los planos horizontal y vertical, estos cuatro puntos discretos corresponden a la generación de segundo armónico mediante difracción *Bragg* no lineal a ordenes simétricos (1,0). Las líneas moradas corresponden con los procesos de SHG y las líneas rojas corresponden con los procesos de THG. Por tanto, se ha demostrado por primera vez la obtención de THG a través de una cascada de procesos de difracción *Bragg* no lineal en una estructura bidimensional. Este resultado ha sido posible gracias a la posibilidad que brindan las estructuras 2D fabricadas para satisfacer de manera simultánea múltiples condiciones de ajuste de fase, y consecuentemente generar múltiples procesos no lineales de conversión de frecuencias.

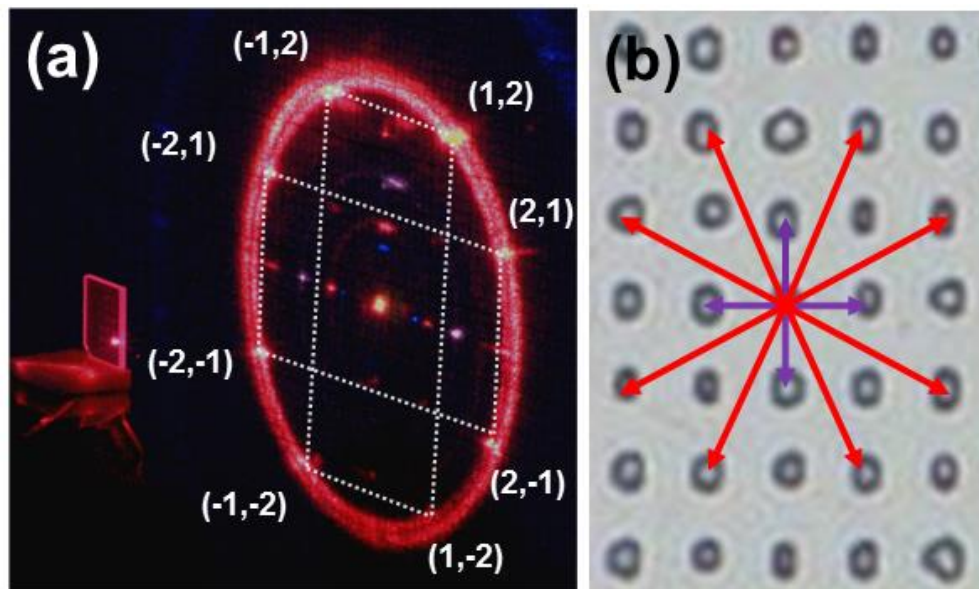


Figura 7.23 (a) Imagen de campo lejano de la respuesta no lineal obtenida cuando la longitud de onda del haz fundamental es 1900 nm en la red cuadrada de periodo $\sim 2.5 \mu\text{m}$. Se obtiene simultáneamente SHG a orden (1,0), y THG a orden (2,1) mediante NLBD, puntos discretos morados, y puntos discretos rojos sobre el anillo de THG *Cerenkov*, respectivamente. En la figura se indican los vectores de red recíproca responsables de las interacciones de THG. (b) Detalle de la red cuadrada de periodo $2.5 \mu\text{m}$ empleada y distribución esquemática y de los distintos vectores de red recíproca empleados, en morado los correspondientes a SHG y en rojo los correspondientes a THG.

7.6 Conclusiones

Se ha demostrado la posibilidad de emplear las imágenes de campo lejano de los haces de segundo armónico generados mediante procesos tipo *Cerenkov* para extraer información sobre la simetría y la estructura cristalina del material. Las operaciones de rotación sobre el material manifiestan de manera visual y directa la simetría del material. Esta puede extraerse a partir de las imágenes de campo lejano de la radiación cónica de segundo armónico generada en dos estructuras 2D de dominios ferroeléctricos bien diferenciadas, una red cuadrada ordenada y un patrón desordenado. De la misma manera, las restricciones impuestas por la simetría del cristal no lineal permiten visualizar cambios en el signo de los ejes cristalográficos. Esta propiedad de los patrones de SHG puede ser utilizada como herramienta alternativa a la difracción de rayos X para acceder a información sobre las propiedades cristalográficas del material.

Se ha demostrado por vez primera la generación de armónicos desde segundo hasta quinto orden de manera simultánea y sintonizable (en el rango espectral 1200-2400 nm) en forma de haces cónicos mediante distintos procesos de cuasi-ajuste de fases en estructuras 2D de dominios ferroeléctricos. La generación de armónicos de alto orden se produce tras varios procesos encadenados vía interacciones no lineales en cascada.

Se han determinado las propiedades de polarización de los distintos armónicos, y se ha demostrado la posibilidad de obtener de manera simultánea, y para una longitud de onda fija, haces cónicos concéntricos con una dispersión angular de hasta 50°.

Tras analizar las condición de ajuste de fase para la generación de segundo y tercer armónico mediante difracción *Bragg* no lineal. Se ha demostrado por primera vez la generación de SHG y THG tipo *Bragg* en estructuras 2D de dominios ferroeléctricos.

CAPÍTULO 8

Generación simultánea de procesos paramétricos de segundo armónico en estructuras de dominios desordenadas

En este capítulo se realiza un análisis en profundidad sobre la generación simultánea de múltiples procesos paramétricos de segundo armónico en estructuras desordenadas de dominios ferroeléctricos. Los estudios se han llevado a cabo en cristales de niobato de estroncio y bario (SBN). Este cristal posee una estructura natural de dominios con una distribución aperiódica, gracias a la cual es posible satisfacer de forma simultánea múltiples procesos de conversión de frecuencias mediante la técnica de cuasi-ajuste de fases. Se demuestra la posibilidad de obtener tres procesos independientes de generación de segundo armónico, todos ellos concurrentes y con distintos estados de polarización. La naturaleza y el origen de estos procesos se estudian a través de la intensidad de SHG en función de distintas configuraciones de polarización para el haz fundamental y generado. Por último, se determina experimentalmente el rango sintonizable de los tres procesos y se compara con la curva teórica obtenida a partir de la distribución de dominios del cristal de SBN.

8.1 Introducción

Los cristales ferroeléctricos que poseen una estructura de dominios alternos con una distribución aleatoria (aperiódica), tienen una demanda cada vez mayor como medio no lineal en el diseño de dispositivos compactos de generación de luz multifrecuencia. Esto es debido a que permiten generar simultáneamente distintos procesos no lineales de manera sintonizable en un amplio rango espectral. La gran versatilidad que presenta en la generación y sintonizabilidad de los procesos ocurre a expensas de la eficiencia de conversión de los mismos. Sin embargo, su simplicidad, comparada con otros dispositivos no lineales sintonizables basados en estructuras sofisticadas de dominios ferroeléctricos alternos, los convierte en potenciales fuentes de generación multi-fotón para dispositivos fotónicos avanzados [Baudrier-Raybaut 2004, Molina 2008, Arie 2010, Fischer 2006, Ayoub 2011, Molina, Álvarez-García 2009, Fischer 2007]. En este sentido, existen numerosos trabajos relativos a la generación sintonizable de procesos no lineales en estas estructuras. Sin embargo, la capacidad que presentan estos sistemas en cuanto a la manipulación y control de la polarización de los haces no ha sido prácticamente explorada hasta la fecha. La posibilidad de satisfacer, de manera simultánea, dos o más procesos de conversión de frecuencias involucrando diferentes estados de polarización es de interés en múltiples aplicaciones, que incluyen la generación de pares de fotones entrelazados para aplicaciones en computación cuántica [Kwiat 1995], conversores de frecuencia en cualquier configuración de polarización con aplicaciones en láseres de fibra o comunicaciones ópticas [Lv 2011], o el desarrollo de aislantes ópticos o interruptores basados en la polarización [Ganany-Padowicz 2009, Yuan 2011]. Es más, recientemente se ha propuesto la posibilidad de obtener correlación cuántica de tres o más fotones a través de un oscilador paramétrico óptico sin necesidad de utilizar interferómetro. Para ello, los procesos de generación de tres o más fotones con diferentes estados de polarización deben de satisfacer de manera simultánea las condiciones de ajuste de fase en un mismo sistema [Guo 2005, Menicucci 2008].

Con esta motivación, mediante un preciso diseño de una red no lineal unidimensional con modulación multi-periódica y un ajuste crítico de la longitud de onda y la temperatura, se ha demostrado generación simultánea de segundo armónico a través de tres procesos, denominados tipo 0, tipo I y tipo II, en un cristal de KTiOPO_4

[Pysher 2010]. El complejo diseño en la preparación de la muestra, así como en el aspecto experimental, puede ser simplificado mediante el empleo de medios no lineales con una distribución aleatoria de dominios ferroeléctricos. En este sentido, el SBN se perfila como un buen candidato, ya que posee una estructura natural de dominios ferroeléctricos alternos con una amplia distribución de tamaños, y unos altos coeficientes no lineales (ver capítulo 2).

Por tanto, en este capítulo se estudia la generación simultánea de tres procesos paramétricos de SHG con distintos estados de polarización obtenidos en geometría colineal en un cristal de SBN. Se organiza de la siguiente manera:

En primer lugar, se analizan teóricamente los procesos de generación de segundo armónico en los cristales de SBN, estudiando las distintas configuraciones de bombeo y estados de polarización posibles. Se determina la longitud de coherencia en función de la longitud de onda y se estudia la posibilidad de obtener varios procesos simultáneos de SHG en un único cristal de SBN.

La naturaleza y el origen de estos procesos se analiza a través de la intensidad de SHG en función de distintas configuraciones de polarización para el haz fundamental y generado. Mediante la comparación con las simulaciones teóricas se establecen los diferentes procesos obtenidos y se analiza la coherencia del proceso.

Por último, se determina experimentalmente el rango sintonizable de los tres procesos y se compara con la curva teórica obtenida a partir de la longitud de coherencia y la distribución del tamaño de los dominios ferroeléctricos presentes de manera natural en los cristales de SBN.

8.2 Técnicas experimentales

Con objeto de evaluar las propiedades del sistema como medio no lineal para la generación de diferentes procesos no lineales sintonizables que involucren distintos estados de polarización, se llevaron a cabo dos tipos de experimentos:

- i. Un análisis de polarización de los haces de segundo armónico generados en función de la polarización del haz incidente.

- ii. Un estudio de la sintonizabilidad del proceso para las diferentes geometrías de polarización.

Como fuente de excitación se utilizaron dos láseres:

- Un láser pulsado de Nd:YAG a 1064 nm, el cual genera pulsos de picosegundos con una frecuencia de repetición de 20 kHz.
- Un láser pulsado sintonizable que genera pulsos de 140 fs a una frecuencia de repetición de 1kHz, y que fue sintonizado en el rango de longitudes de onda 800-1500 nm.

En todos los casos, la dirección de propagación del haz fundamental se mantuvo paralela al eje cristalográfico x , es decir, perpendicular al eje ferroeléctrico. Debido al carácter desordenado de la estructura, el haz de SHG se propaga de manera difusa en todo el plano x - y [Woike 2001, Horowitz 1993]. En nuestros experimentos, la intensidad del haz de SHG se registró en la cara de salida, es decir, en una configuración colineal, empleando diversos filtros para eliminar la señal procedente del haz fundamental. El estado de polarización fue controlado por medio de un polarizador y una lámina $\lambda/2$ para el haz fundamental, y otro polarizador para el haz generado. La Figura 8.1 muestra un diagrama esquemático del montaje experimental empleado.

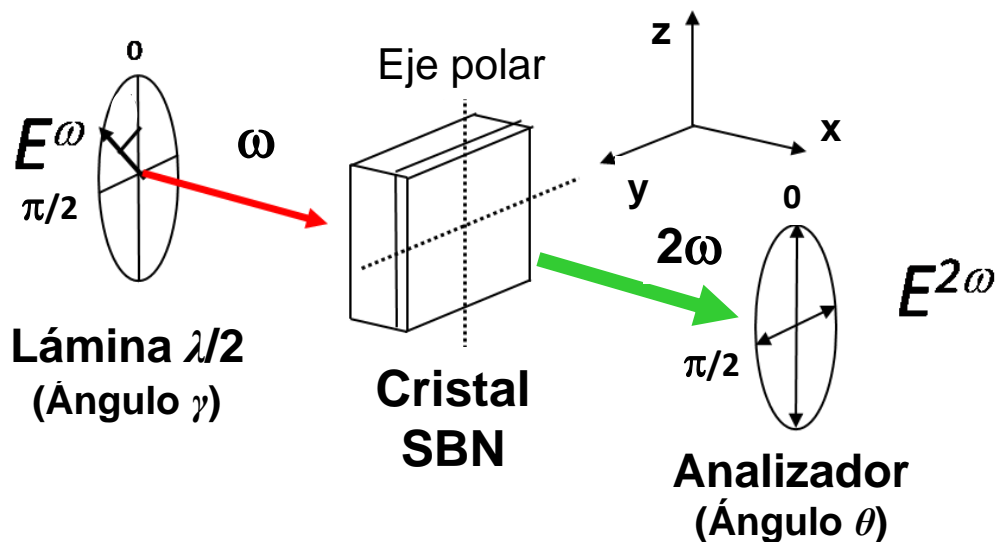


Figura 8.1. Esquema del montaje experimental empleado.

8.3 Procesos simultáneos de generación de segundo armónico

8.3.1 Generación de segundo armónico en SBN

El SBN es un cristal uniáxico negativo perteneciente al grupo puntual $4mm$. Como tal, la generación de segundo armónico puede obtenerse en dos geometrías de bombeo diferentes. Por un lado, el haz de bombeo puede propagarse a lo largo del eje ferroeléctrico z ; por otro lado, el haz fundamental puede propagarse de forma perpendicular con respecto al eje ferroeléctrico, en esta situación, todas las direcciones paralelas al plano x - y son equivalentes. Todas las demás geometrías son el resultado de una mezcla de estas dos. Los distintos procesos de generación de segundo armónico pueden ser analizados a través de las componentes del vector polarización no lineal de segundo orden. Estas dependen del tensor susceptibilidad eléctrica no lineal de segundo orden, de forma que para el caso del SBN toman la forma:

$$\begin{aligned} P_x^{(2)} &= 4\varepsilon_0 d_{24} E_x E_z \\ P_y^{(2)} &= 4\varepsilon_0 d_{24} E_y E_z \\ P_z^{(2)} &= 2\varepsilon_0 [d_{31}(E_x^2 + E_y^2) + d_{33} E_z^2] \end{aligned} \quad (8.1)$$

donde $P_i^{(2)}$ representa las componentes de la polarización no lineal de segundo orden, ε_0 es la permitividad del vacío, d_{ij} son los coeficientes no lineales de segundo orden asociados al tensor $\chi_{ijk}^{(2)}$, y E_i son las componentes del campo eléctrico incidente.

En cuanto a las dos posibles geometrías de bombeo, si el haz fundamental se propaga en la dirección paralela al eje ferroeléctrico z , el campo incidente puede escribirse como: $\vec{E} = (E_x, E_y, 0)$, y por tanto, de acuerdo a la expresión (8.1) la polarización no lineal de segundo orden toma la forma:

$$\begin{aligned} P_x^{(2)} &= 0 \\ P_y^{(2)} &= 0 \\ P_z^{(2)} &= 2\varepsilon_0 d_{31}(E_x^2 + E_y^2) \end{aligned} \quad (8.2)$$

Las ondas oscilando en las direcciones x e y poseen polarización ordinaria, y las ondas oscilando en el eje z , polarización extraordinaria. Por tanto, el único proceso

posible de SHG bajo esta geometría es que dos fotones de frecuencia ω con polarización ordinaria generen un fotón de frecuencia 2ω con polarización extraordinaria. A este proceso se le denomina tipo I, y sus estados de polarización los escribiremos de forma abreviada como (*ooe*), donde las dos primeras letras denotan el estado de polarización del haz fundamental y la tercera se refiere al estado de polarización del haz generado (“*o*” polarización ordinaria, “*e*” polarización extraordinaria). Además, el hecho de que únicamente puedan generarse haces polarizados en el eje z , implica que la generación de segundo armónico solo es posible en geometría no colineal.

Por otra parte, cuando el haz fundamental se propaga perpendicular al eje ferroeléctrico z , el campo incidente puede escribirse como: $\vec{E} = (0, E_y, E_z)$, donde por simplicidad se ha escogido el eje x como dirección de propagación. En este caso, la polarización no lineal toma la forma:

$$\begin{aligned} P_x^{(2)} &= 0 \\ P_y^{(2)} &= 4\epsilon_0 d_{24} E_y E_z \\ P_z^{(2)} &= 2\epsilon_0 (d_{31} E_y^2 + d_{33} E_z^2) \end{aligned} \quad (8.3)$$

Bajo esta geometría se pueden obtener tres procesos de SHG denominados tipo 0, tipo I y tipo II. El proceso tipo 0 (*eee*) consiste en dos fotones de frecuencia ω con polarización extraordinaria que generan un tercer fotón al doble de frecuencia con polarización extraordinaria. El proceso tipo I (*ooe*) es el descrito previamente. Y el proceso tipo II (*oeo/eoo*) consiste en dos fotones de frecuencia ω con polarizaciones ortogonales (ordinaria y extraordinaria) que generan un fotón al doble de frecuencia con polarización ordinaria. En una configuración colineal, las condiciones de ajuste de fase para los tres procesos pueden escribirse como:

$$\text{Tipo 0 (eee)} \quad 2\vec{k}_\omega^{(e)} + \vec{G}_{\Lambda_{eee}} = \vec{k}_{2\omega}^{(e)} \quad (8.4)$$

$$\text{Tipo I (ooe)} \quad 2\vec{k}_\omega^{(o)} + \vec{G}_{\Lambda_{ooe}} = \vec{k}_{2\omega}^{(e)} \quad (8.5)$$

$$\text{Tipo II (oeo)} \quad \vec{k}_\omega^{(e)} + \vec{k}_\omega^{(o)} + \vec{G}_{\Lambda_{oeo}} = \vec{k}_{2\omega}^{(o)} \quad (8.6)$$

donde $\vec{k}_{\omega}^{(o,e)}$ y $\vec{k}_{2\omega}^{(o,e)}$ son los vectores de onda para el haz fundamental y generado, respectivamente. El superíndice indica el estado de polarización del haz, y $\vec{G}_{\Lambda} = 2\pi/\Lambda$ corresponde con el vector de red recíproca a primer orden para un periodo Λ . A partir de estas expresiones es posible obtener la longitud de coherencia para cada uno de los procesos:

$$\text{Tipo 0 (eee)} \quad l_c = \frac{\Lambda}{2} = \lambda(n_{2\omega}^{(e)} - n_{\omega}^{(e)})^{-1} \quad (8.7)$$

$$\text{Tipo I (ooe)} \quad l_c = \frac{\Lambda}{2} = \lambda(n_{2\omega}^{(e)} - n_{\omega}^{(o)})^{-1} \quad (8.8)$$

$$\text{Tipo II (oeo)} \quad l_c = \frac{\Lambda}{2} = \frac{\lambda}{2}(2n_{2\omega}^{(e)} - n_{\omega}^{(o)} - n_{\omega}^{(e)})^{-1} \quad (8.9)$$

donde $n_{\omega}^{(o,e)}$ y $n_{2\omega}^{(o,e)}$ son los índices de refracción para el haz fundamental y generado, respectivamente, el superíndice indica la polarización del haz, y λ es la longitud de onda del haz fundamental. La Figura 8.2 muestra la longitud de coherencia para los tres posibles procesos paramétricos de SHG en función de la longitud de onda del haz fundamental. Para los cálculos se emplearon los índices de refracción obtenidos por Woike [Woike 2001].

El perfil gris de la Figura 8.2 representa la distribución de tamaño de los dominios ferroeléctricos en el cristal de SBN empleado en los experimentos. Como se observa, esta variación se extiende en un rango de (0.1 - 10 μm). En este punto, hay que destacar que son precisamente los dominios con tamaño igual a la longitud de coherencia de un proceso dado, los que participan e interaccionan en dicho proceso de cuasi-ajuste de fases. Por tanto, dada esta distribución tan amplia de tamaños, las condiciones de ajuste de fase para los tres procesos independientes pueden cumplirse en un extenso rango espectral.

Consideremos ahora la eficiencia del proceso. Como se comentó en el capítulo 4, la eficiencia de los procesos de SHG depende tanto del número de dominios, como de los valores de los coeficientes no lineales d_{ij} involucrados en cada proceso. En nuestro sistema, el tamaño de dominio más frecuente se encuentra entre los 2.5-3 μm con un total de ~10% de la distribución total, y con una varianza de 1.8 μm . Por tanto, a través

de las condiciones de ajuste de fase para los procesos SHG *ooe*, *eee*, y *oeo* se puede esperar generación eficiente en un rango de 800-1300 nm, 800-1400 nm y 800-1600nm, respectivamente. En este sentido, cabe destacar que se ha demostrado generación de segundo armónico tipo 0 en SBN cuando el número de dominios involucrados en el proceso únicamente consisten en ~2% de la distribución total [Molina 2008]. Por otro lado, el máximo de eficiencia de los tres procesos se encuentra para una longitud de onda del haz fundamental en torno a 1 μm . A modo de ejemplo, la Figura 8.2 muestra, mediante tres puntos, la longitud de coherencia necesaria para la generación triple de segundo armónico cuando la longitud de onda del haz fundamental es 1064 nm. Los valores concretos de la longitud de coherencia son 2.208 μm , 2.682 μm , y 3.619 μm , para los procesos *oeo*, *eee* y *ooe*, respectivamente. Para los tres casos, la densidad de dominios involucrados en cada proceso es del orden del 9% de la distribución total, muy cercana al máximo de la distribución (~10%). Por tanto, teniendo en cuenta los argumentos anteriores, el rango espectral en el que coexisten los tres procesos de SHG en un único cristal de SBN podría extenderse desde los 800 nm hasta los 1300 nm, aproximadamente.

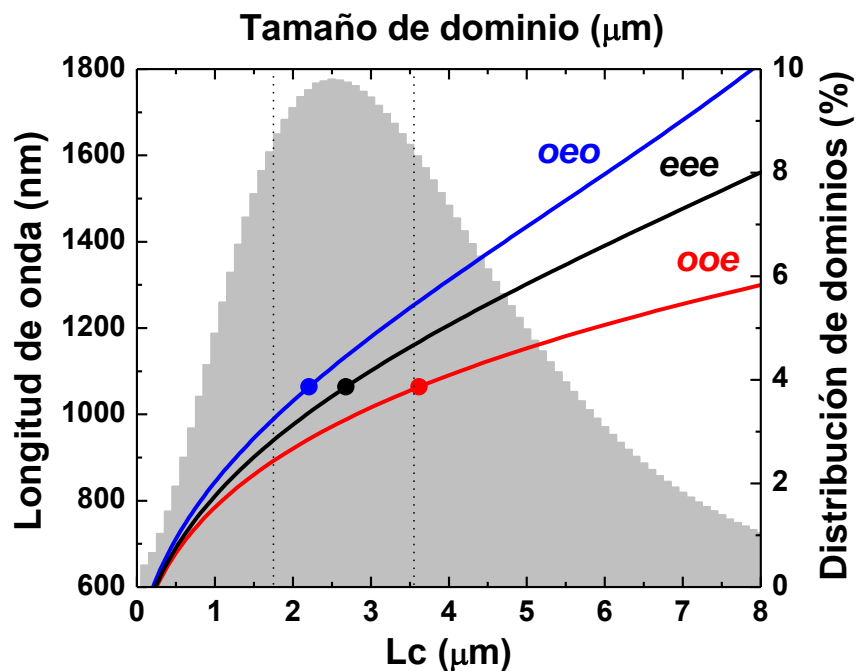


Figura 8.2. Dependencia espectral de la longitud de coherencia para los tres posibles procesos de SHG colineales en SBN. Las líneas rojas, negras y azules corresponden con los procesos *ooe*, *eee*, y *oeo*, respectivamente. Las longitudes de coherencia para los tres procesos a 1.064 μm se encuentran marcadas mediante puntos. La región gris representa la distribución de tamaños para los dominios de SBN que aparecen tras el crecimiento. Las líneas punteadas delimitan la región donde es posible obtener la máxima eficiencia.

8.3.2 Configuraciones de polarización en los procesos de SHG en SBN

Con objeto de analizar las propiedades de polarización de los tres procesos de generación de segundo armónico en SBN se empleó un láser de Nd:YAG que genera pulsos de picosegundos a una longitud de onda de 1064 nm. Esta longitud de onda es adecuada, ya que se encuentra muy cerca de la máxima eficiencia de conversión para los tres procesos (ver Figura 8.2). En particular se emplearon dos configuraciones diferentes. En primer lugar, la polarización del haz generado fue estudiada rotando el analizador en el sentido contrario a las agujas del reloj desde $\theta = 0$, hasta $\theta = 2\pi$ radianes, mientras que la polarización lineal del haz fundamental se mantuvo fija en $\gamma = 0$, y $\gamma = \pi/4$ radianes. En el segundo conjunto de experimentos, el analizador se mantuvo a un ángulo fijo ($\theta = 0$, y $\theta = \pi/2$ radianes), mientras que la polarización lineal del haz incidente era rotada en el sentido contrario de las agujas del reloj desde $\gamma = 0$ hasta $\gamma = 2\pi$ radianes. En todos los casos, el ángulo origen ($\theta = 0$ y $\gamma = 0$) se consideró paralelo al eje ferroeléctrico z del cristal. La Figura 8.3 muestra los resultados obtenidos para las dos configuraciones estudiadas. De manera más específica, la Figura 8.3 (a) muestra la variación de la intensidad generada en las diferentes direcciones de polarización cuando el haz de bombeo se encuentra polarizado a lo largo del eje z (polarización extraordinaria). La Figura 8.3 (b) muestra el mismo tipo de experimento cuando la polarización lineal del haz de bombeo se encuentra rotada $\gamma = \pi/4$ con respecto al eje z , es decir, el haz fundamental posee ambas componentes de polarización, ordinaria y extraordinaria. En este punto, cabe destacar que si bien los procesos *eee* y *ooe* únicamente originan señal de SHG en la polarización extraordinaria, la generación de haces de SHG ordinarios a través de dos fotones con polarización cruzada (procesos Tipo II *eo/oeo*) también puede generar de manera simultánea los procesos *ooe* y *eee*.. Por su parte, la Figura 8.3 (c, d) muestra la intensidad de segundo armónico generada en función de la polarización del haz de bombeo cuando se fija el analizador a $\theta = 0$ (polarización de SHG extraordinaria), y a $\theta = \pi/2$ (polarización de SHG ordinaria), respectivamente.

Como se observa, es posible obtener generación de segundo armónico con polarizaciones ortogonales en un cristal de SBN mediante el empleo de un único haz de bombeo (ver Figura 8.3 (c, d)). Por otra parte, tal y como se muestra en la Figura 8.3 (c), la generación de SHG en polarización extraordinaria puede obtenerse mediante dos

procesos distintos, el Tipo 0 ($\gamma = 0^\circ$), y el Tipo I ($\gamma = 90^\circ$). En esta figura, se muestra además, como la generación de segundo armónico se reduce a cero para un ángulo particular de la polarización fundamental, volveremos sobre este punto más adelante.

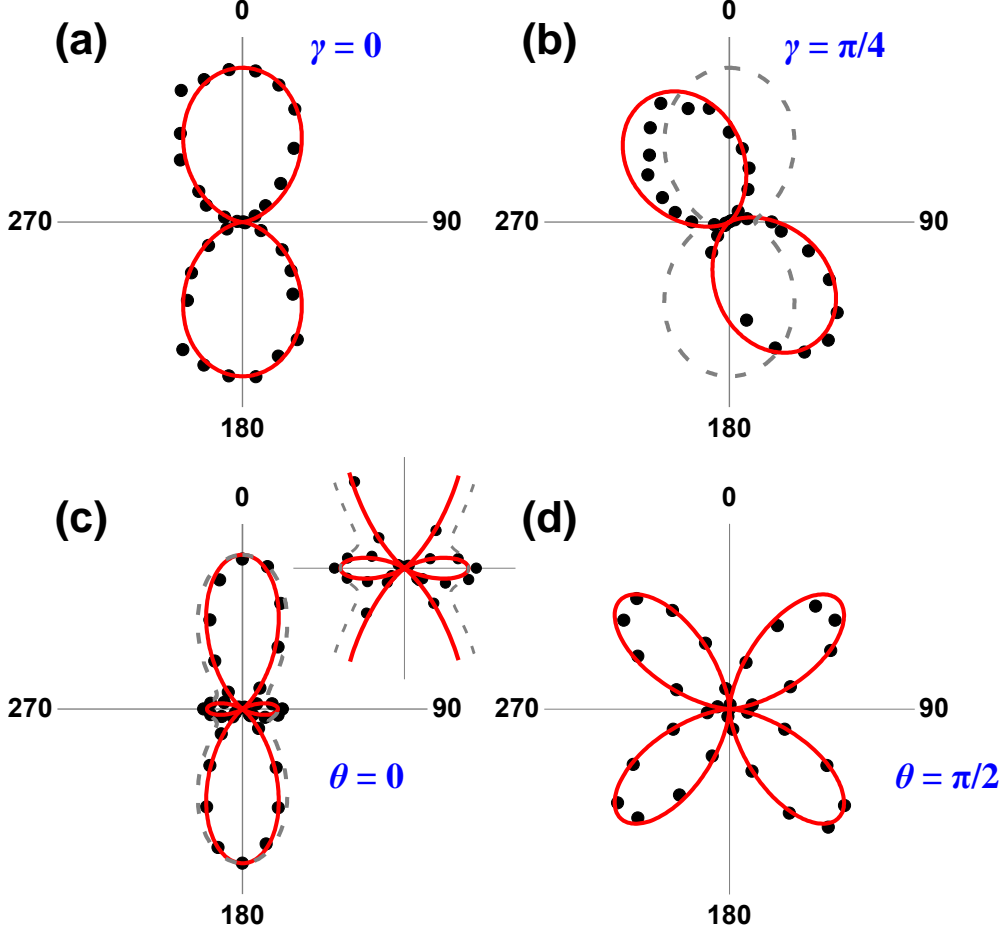


Figura 8.3. Intensidad normalizada de SHG en función del ángulo de rotación del analizador de polarización del haz generado cuando el haz fundamental está linealmente polarizado en (a) $\gamma = 0$, y (b) $\gamma = \pi/4$ radianes. (c) Variaciones de la intensidad normalizada de SHG para la polarización extraordinaria ($\theta = 0$), y (d) ordinaria ($\theta = \pi/2$), en función del ángulo de polarización del haz fundamental. Las líneas rojas continuas corresponden con los ajustes obtenidos a partir de las expresiones (8.13), interacciones coherentes; y las líneas grises discontinuas con los obtenidos a partir de las expresiones (8.14), interacciones incoherentes.

La dependencia angular de la respuesta de SHG en función de los estados de polarización puede analizarse a través de las componentes no lineales del tensor susceptibilidad eléctrica no lineal de segundo orden $\chi^{(2)}$. Dicho tensor almacena la información sobre los posibles estados de polarización tanto del haz fundamental como del haz generado para la generación eficiente de SHG.

En particular, si tenemos en cuenta que el campo generado por un haz linealmente polarizado propagándose a lo largo del eje x , toma la forma $\vec{E} = E_0(0, \sin \gamma, \cos \gamma)$, donde E_0 es la amplitud del campo, y γ el ángulo de polarización del haz de bombeo con respecto al eje z . El vector polarización no lineal puede escribirse como:

$$\begin{aligned} P_x^{(2)} &= 0 \\ P_y^{(2)} &= 4\varepsilon_0 d_{24} E_0^2 \sin \gamma \cos \gamma \\ P_z^{(2)} &= 2\varepsilon_0 E_0^2 (d_{31} \sin^2 \gamma + d_{33} \cos^2 \gamma) \end{aligned} \quad (8.10)$$

Por otro lado, considerando que los campos generados atraviesan un analizador rotado en sentido antihorario un ángulo θ con respecto al eje z , es posible obtener las expresiones generales para el vector polarización en función de dicho ángulo como:

$$\begin{pmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \sin^2 \theta & -\sin \theta \cos \theta \\ 0 & -\sin \theta \cos \theta & \cos^2 \theta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{pmatrix} \quad (8.11)$$

Por tanto, las componentes del vector polarización no lineal toman la forma final:

$$\begin{aligned} P_x^{(2)} &= 0 \\ P_y^{(2)} &= 2\varepsilon_0 E_0^2 [2d_{24} \sin \gamma \cos \gamma \sin^2 \theta - (d_{31} \sin^2 \gamma + d_{33} \cos^2 \gamma) \sin \theta \cos \theta] \\ P_z^{(2)} &= 2\varepsilon_0 E_0^2 [-2d_{24} \sin \gamma \cos \gamma \sin \theta \cos \theta + (d_{31} \sin^2 \gamma + d_{33} \cos^2 \gamma) \cos^2 \theta] \end{aligned} \quad (8.12)$$

La intensidad de la generación de segundo armónico es proporcional a suma de las componentes de la polarización no lineal, y varía dependiendo de si los procesos son coherentes o incoherentes entre sí. Este hecho se refleja en la dependencia con la polarización de los coeficientes efectivos no lineales para cada interacción [Johnston 2006, Trull 2007, Ayoub 2013]. Así, para interacciones coherentes, la intensidad de SHG obtenida puede escribirse como:

$$\begin{aligned}
 \gamma = 0 \quad I_T &\propto 4\varepsilon_0^2 E_0^4 (d_{33}^*)^2 \cos^2 \theta \\
 \gamma = \pi/4 \quad I_T &\propto 4\varepsilon_0^2 E_0^4 \left[\left(d_{24}^* \sin^2 \theta - \frac{1}{2} (d_{31}^* + d_{33}^*) \sin \theta \cos \theta \right)^2 \right. \\
 &\quad \left. + \left(-d_{24}^* \sin \theta \cos \theta + \frac{1}{2} (d_{31}^* + d_{33}^*) \cos^2 \theta \right)^2 \right] \\
 \theta = 0 \quad I_T &\propto 4\varepsilon_0^2 E_0^4 (d_{31}^* \sin^2 \gamma + d_{33}^* \cos^2 \gamma)^2 \\
 \theta = \pi/2 \quad I_T &\propto 16\varepsilon_0^2 E_0^4 (d_{24}^*)^2 \sin^2 \gamma \cos^2 \gamma
 \end{aligned} \tag{8.13}$$

mientras que en el caso de suma incoherente, se tiene:

$$\begin{aligned}
 \gamma = \pi/4 \quad I_T &\propto 4\varepsilon_0^2 E_0^4 \left[(d_{24}^*)^2 \sin^2 \theta + \frac{1}{4} ((d_{31}^*)^2 + (d_{33}^*)^2) \cos^2 \theta \right] \\
 \theta = 0 \quad I_T &\propto 4\varepsilon_0^2 E_0^4 [(d_{31}^*)^2 \sin^4 \gamma + (d_{33}^*)^2 \cos^4 \gamma]
 \end{aligned} \tag{8.14}$$

donde $d_{ij}^* = \sqrt{f_{ij}(\lambda)} \cdot d_{ij}$ son los coeficientes no lineales involucrados en cada proceso, pesados por la función de distribución de dominios ferroeléctricos, $f_{ij}(\lambda)$. Es decir, se ha considerado el número de dominios ferroeléctricos de un cierto tamaño que participan en el correspondiente proceso de cuasi-ajuste de fases.

La Figura 8.3 muestra en línea continua roja los ajustes teóricos obtenidos a partir de las ecuaciones (8.13) para interacciones coherentes. En línea discontinua gris se muestran los correspondientes ajustes obtenidos a partir de las ecuaciones (8.14) para interacciones incoherentes. Como se observa, en las cuatro geometrías de polarización existe un buen acuerdo entre los datos experimentales y las curvas teóricas correspondientes a las interacciones coherentes. Opuestamente, en la Figura 8.3 (b) se observa una clara discrepancia entre los datos experimentales y el ajuste correspondiente a la interacción incoherente. Asimismo, el recuadro de la Figura 8.3 (c) muestra un detalle que permite una mejor comparación entre los datos experimentales y los ajustes correspondientes a ambas interacciones (coherente e incoherente). Como se observa, los datos experimentales y el ajuste obtenido para interacciones coherentes toman valor nulo a un cierto ángulo de la polarización del haz fundamental. Por el contrario, el ajuste para interacciones incoherentes (línea gris discontinua) no alcanza valor nulo en ningún punto. Por tanto, es posible concluir que las ondas de segundo armónico generadas mediante los diferentes procesos paramétricos interactúan coherentemente entre sí. En este punto, cabe mencionar que recientemente se ha

demostrado la superposición coherente de tres procesos SHG paramétricos de tipo *Cerenkov* en SBN [Johnston 2006], y además, se ha demostrado, teórica y experimentalmente, generación coherente en el patrón de *speckle* de SHG en un cristal de SBN [Rodriguez 2011]. Por otro lado, y de acuerdo a la expresión (8.13), cuando el ángulo de polarización del haz fundamental es $\gamma = \pi/4$, la intensidad total generada depende de los tres coeficientes no lineales d_{24} , d_{31} , y d_{32} , asociados a las interacciones paramétricas *oeo*, *ooe*, y *eee*, respectivamente. Es decir, bajo esta geometría de bombeo, se obtienen simultáneamente tres procesos paramétricos de generación de segundo armónico. Por último, a través de los ajustes se han podido establecer los valores relativos entre los coeficientes lineales involucrados: $|d_{31}/d_{33}| = 0.57$, $|d_{24}/d_{33}| = 0.18$, y $|d_{24}/d_{31}| = 0.32$, y signo opuesto entre los coeficientes d_{33} y d_{31} .

8.3.3 Sintonizabilidad de los distintos procesos de SHG en SBN

La última parte del estudio se centró en el análisis de la dependencia espectral de cada uno de los procesos paramétricos de SHG. Para ello, se registró la intensidad de la señal de segundo armónico en función de la longitud de onda del haz fundamental en un amplio rango espectral (800-1400 nm), para las distintas geometrías de polarización: *eee* (Tipo 0), *ooe* (Tipo I), y *oeo/eoo* (Tipo II). Para la obtención de los procesos SHG *eoo/oeo* se fijó la polarización lineal del haz fundamental a 45° con respecto al eje ferroeléctrico z del cristal, y el analizador se orientó a lo largo del eje y de la muestra (polarización ordinaria). Cabe destacar, que los procesos *eee* y *ooe* únicamente originan señal de SHG en la polarización extraordinaria. Sin embargo, la generación de haces de SHG ordinarios a través de dos fotones con polarización cruzada (procesos Tipo II *eoo/oeo*) también genera de manera simultánea los procesos *ooe* y *eee*. Por ello, se verificó que se eliminaba la señal procedente de estos procesos de SHG mediante el empleo de otro polarizador cruzado. La Figura 8.4 muestra los resultados obtenidos experimentalmente para cada uno de los procesos paramétricos de SHG (puntos sólidos). Los resultados se muestran en tres paneles individuales para facilitar su comparación. Como se observa, la generación simultánea de segundo armónico en diferentes configuraciones paramétricas puede sintonizarse de manera continua para una longitud de onda del haz fundamental en el rango 800-1400 nm. Las líneas sólidas representan la respuesta espectral teórica calculada para cada una de las interacciones. Dichos cálculos se llevaron a cabo considerando interacciones a primer orden y que la

intensidad generada es proporcional a la distribución de tamaños de dominios ferroeléctricos $f_{ij}(\lambda)$. En los tres procesos se obtiene un buen acuerdo entre los datos experimentales y los cálculos teóricos. De hecho, las pequeñas desviaciones entre las curvas teóricas y los datos experimentales, principalmente en los procesos que involucran polarización ordinaria, se han atribuido principalmente a errores, o imprecisiones en las ecuaciones de *Sellmeier* en dicha polarización.

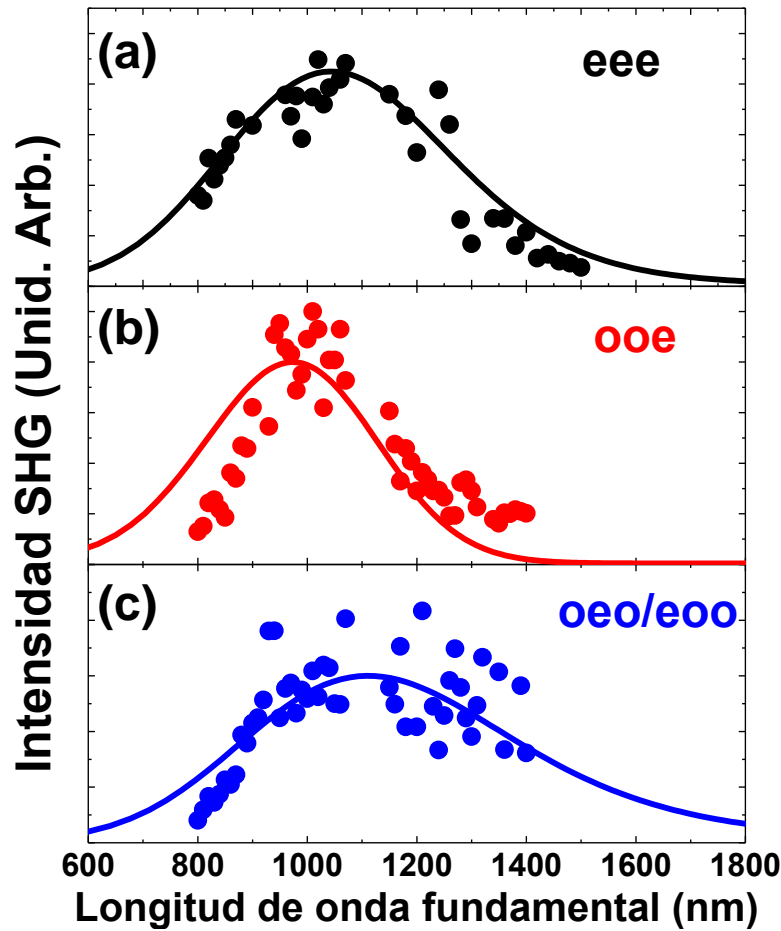


Figura 8.4. Dependencia espectral de los tres procesos SHG paramétricos en SBN: (a) *eee* (Tipo 0), (b) *ooe* (Tipo I), y (c) *oeo/eoo* (Tipo II). Las líneas continuas corresponden con la distribución de intensidad calculada considerando interacciones colineales de primer orden y la distribución de dominios del material.

Estos resultados muestran el potencial que poseen las estructuras no lineales con distribuciones aleatorias de dominios para la generación simultánea de procesos paramétricos no lineales, empleando un único haz de bombeo. De hecho, estas interacciones simultáneas han sido obtenidas a temperatura ambiente, sin la necesidad de realizar en la estructura no lineal ningún tipo ajuste angular o térmico. La eficiencia de conversión en la región espectral verde se estima del orden del 0.001% para el

proceso *eee* (Tipo 0) [Molina 2008]. Por su parte, para los procesos *ooe* (Tipo I) y *oeo* (Tipo II) se puede esperar una eficiencia 0.6 y 0.2 veces la eficiencia del proceso *eee*, respectivamente, dada la relación entre los valores de los coeficientes no lineales involucrados en los distintos procesos.

8.4 Conclusiones

A partir de la distribución aleatoria en la estructura de dominios ferroeléctricos que aparece de manera natural en los cristales de SBN se ha demostrado la generación simultánea de segundo armónico mediante tres procesos paramétricos concurrentes con diferentes estados de polarización en estructuras de dominios aperiódicas de SBN.

A través de un estudio experimental de la intensidad de SHG en función de la polarización de los haces fundamental y generado se ha demostrado que las ondas extraordinarias de SHG obtenidas a través de los distintos procesos interaccionan coherentemente entre sí. De este modo, se ha logrado establecer los valores relativos entre los coeficientes no lineales de segundo orden del SBN, y se determinó que los coeficientes d_{33} y d_{31} poseen signo contrario.

Se ha demostrado que los distintos procesos paramétricos de generación de segundo armónico pueden sintonizarse de manera continua en un rango espectral (800-1700 nm para la longitud de onda del haz fundamental). El análisis muestra que las interacciones no lineales responsables de dichos procesos se originan a primer orden y la eficiencia de conversión de los mismos depende linealmente con la distribución de dominios del material.

Los resultados obtenidos manifiestan la potencialidad de estas estructuras en distintas aplicaciones tales como óptica integrada, sensores basados la respuesta a la polarización, y dispositivos de control óptico; así como un punto de partida, en la generación sintonizable de pares de fotones entrelazados en estructuras con una distribución aleatoria de dominios.

CAPÍTULO 9

Fabricación de patrones de dominios ferroeléctricos y procesos no lineales en BaMgF_4

En este capítulo se estudia la fabricación y caracterización óptica no lineal de estructuras bidimensionales de dominios ferroeléctricos alternos obtenidos mediante la técnica de escritura directa por haz de electrones en la matriz BaMgF_4 . Se demuestra la posibilidad de obtener generación de segundo armónico en configuración cónica, y se analiza la influencia de la simetría de $\chi^{(2)}$ en dichos procesos. Por último, se demuestra la generación de tercer armónico en la región espectral ultravioleta a través un proceso cúbico de conversión de frecuencias obtenido mediante ajuste de fases birrefringente vía $\chi^{(3)}$. La eficiencia de conversión de dicho proceso es cercana al 5%.

9.1 Introducción

A pesar del potencial que presenta la estructuración 2D ferroeléctrica en la generación de procesos no lineales de conversión de frecuencias, a día de hoy son muy pocos los sistemas en los que se han fabricado patrones de dominios ferroeléctricos de manera controlada. De hecho, únicamente podemos incluir cuatro materiales en los que realmente exista un control avanzado en la fabricación de estructuras 2D: el LiNbO_3 y el LiTaO_3 , isomorfos y pertenecientes a la familia de los óxidos; y el RbTiOPO_4 (RTP) y KTiOPO_4 (KTP) también isomorfos y pertenecientes a la familia de los fosfatos. La limitación en el número de materiales, restringe a su vez los posibles procesos ópticos que pueden obtenerse gracias a la estructuración ferroeléctrica, principalmente en el rango espectral ultravioleta e infrarrojo, donde los materiales anteriores presentan ciertas limitaciones.

La generación de procesos no lineales de conversión de frecuencias en la región UV lejano e IR medio, presentan gran interés en un gran número de aplicaciones tanto científicas como industriales, entre las que se incluyen procesos fotoquímicos, procesamiento de semiconductores o circuitos integrados, espectroscopía o aplicaciones médicas [Tittel 2003, Cyranoski 2009, Schaeffer 2001, Steiner 2008, Kugler 2010].

La generación de radiación UV mediante elementos de estado sólido se realiza actualmente en cristales de $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO) y el LiB_3O_5 (LBO), pertenecientes a la familia de los boratos. Estos cristales presentan un buen rango de transparencia en el UV, visible e IR, sin embargo, la conversión de frecuencias en el rango UV se encuentra limitada por el ajuste de fases birrefringente. En este contexto, el BaMgF_4 se presenta como un prometedor material dado el amplio rango de transparencia que presenta, abarcando desde el UV lejano ($\sim 125\text{nm}$) hasta el IR medio ($13\text{ }\mu\text{m}$) [Shimamura 2005, Villora 2009], y la posibilidad de emplearlo como sustrato para la fabricación de estructuras ordenadas de dominios ferroeléctricos.

En este capítulo se muestra la posibilidad de fabricar estructuras 2D de dominios ferroeléctricos en BaMgF_4 mediante la técnica de escritura directa por haz de electrones. Se analiza la evolución del tamaño de los dominios con la carga aplicada y se confirma que el mecanismo responsable de la inversión de la polarización es la denominada ruptura ferroeléctrica, previamente establecida en el capítulo 5.

Posteriormente, se lleva a cabo un estudio sobre la obtención de haces cónicos a través de la generación de segundo armónico *Cerenkov* en las estructuras fabricadas, y se establecen los diferentes procesos responsables de dicha generación mediante el análisis de la distribución de intensidad y las propiedades de polarización.

Por último, gracias a los altos coeficientes no lineales del BaMgF₄ [Shimamura 2006, Buchter 2001], se demuestra la generación de tercer armónico en el ultravioleta por medio de procesos no lineales que involucran $\chi^{(3)}$ con una eficiencia de conversión cercana 5%.

9.2 Técnicas experimentales

9.2.1 Fabricación de patrones bidimensionales de dominios ferroeléctricos alternos

La fabricación de estructuras de dominios ferroeléctricos se ha llevado a cabo mediante la técnica de escritura directa por haz de electrones. Para ello, se empleó un cristal monodominio de BaMgF₄ de 1 mm de espesor, con sus caras orientadas perpendicularmente con respecto al eje ferroeléctrico. El proceso de irradiación se realizó de manera similar al proceso descrito para la inversión de dominios mediante DEBW en LiNbO₃ (capítulo 5). El voltaje de aceleración se fijó en 15 kV y la corriente del haz en ~0.3 nA, mientras que la densidad de carga se varió entre 50 y 350 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. El tamaño lateral de los motivos irradiados se varió en el rango (5 – 20 μm), y la distancia entre dominios en el rango (15 – 50 μm). La extensión espacial de los patrones es de 0.5x0.5 mm². Las estructuras de dominios ferroeléctricos invertidas fueron reveladas mediante un ataque químico selectivo con HCl.

9.2.2 Espectroscopía Raman confocal

Los experimentos de espectroscopía Raman se realizaron mediante un microscopio confocal. Los detalles del montaje experimental, así como un esquema del mismo se pueden encontrar en el capítulo 5 (sección 5.2.2) de esta memoria. Como fuente de excitación se empleó un láser de Ar⁺ a 488 nm, que fue focalizado sobre la muestra mediante un objetivo de microscopio (aumento 50x, apertura numérica NA = 0.75 en aire), generando un tamaño de spot de ~1 μm . La respuesta Raman es recogida por el mismo objetivo y conducida hasta un espectrofotómetro, donde se analiza

mediante una CCD. Previamente, la señal láser es atenuada utilizando diversos filtros. Una plataforma motorizada, cuya resolución espacial en el plano x - y es $0.2\ \mu\text{m}$, se emplea para focalizar el haz de manera precisa en las distintas áreas de la muestra.

9.2.3 Experimentos de SHG tipo *Cerenkov*

Para los experimentos de SHG tipo *Cerenkov* se utilizó un láser de Nd-YAG a $1064\ \text{nm}$ emitiendo pulsos de picosegundos con una frecuencia de repetición de $20\ \text{kHz}$. En todos los casos la propagación del haz fundamental se mantuvo paralela al eje ferroeléctrico c . Para controlar la polarización del haz de bombeo se emplea un polarizador y una lámina $\lambda/2$. Los haces generados de segundo armónico en geometría no coplanar se proyectan sobre una pantalla blanca y sus propiedades de polarización se analizan mediante un segundo polarizador. Una cámara digital Nikon D90 se emplea para tomar las fotografías de los patrones cónicos no lineales generados.

9.2.4 Experimentos de THG vía $\chi^{(3)}$

En los experimentos de generación de tercer armónico vía $\chi^{(3)}$ se empleó un láser pulsado sintonizable, el cual genera pulsos de $140\ \text{fs}$ a una frecuencia de repetición de $1\ \text{kHz}$. El haz láser se focaliza sobre la muestra con un tamaño de haz de $\sim 100\ \mu\text{m}$ y la propagación es paralela al eje ferroeléctrico c . La polarización del haz fundamental se controla mediante un polarizador lineal y una lámina $\lambda/2$. Se utiliza un espectrómetro (Ocean Optics HR 4000) para obtener el espectro de la señal de THG, y una termopila (Coherent Field Mat-TO) para medir la potencia de haz generado.

9.3 Fabricación de patrones bidimensionales de dominios ferroeléctricos alternos

Como se comentó en el capítulo 3, la fabricación controlada de dominios ferroeléctricos en BaMgF_4 , únicamente ha sido obtenida en estructuras 1D mediante la aplicación de un campo eléctrico externo a través de electrodos. La inversión de dominios mediante escritura directa por haz de electrones se llevó a cabo manteniendo fijo el voltaje de aceleración en $15\ \text{kV}$, y la corriente de irradiación en $0.3\ \text{nA}$; y variando la densidad de carga en el rango $50 - 350\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ con el fin de evaluar si es posible la inversión controlada en este material. A modo de ejemplo, la Figura 9.1 muestra la evolución con la densidad de carga de un patrón cuadrado de dominios de 20

μm , con separación entre dominios de $20\ \mu\text{m}$. Como se observa, para valores de densidad de carga iguales o inferiores a $50\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ no se produce inversión de la polarización espontánea, o esta inversión únicamente se obtiene en algunos dominios individuales (Figura 9.1 (a)). Para un valor óptimo o cercano al óptimo de la densidad de carga ($100\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$) se genera el patrón completo con el tamaño de dominio adecuado (Figura 9.1 (b)). Por último, si la densidad de carga empleada es demasiado elevada, la fabricación del patrón de dominios ferroeléctricos se vuelve incontrollable, los dominios solapan unos con otros, pudiendo dar lugar a la inversión del total del área irradiada (Figura 9.1 (c)).

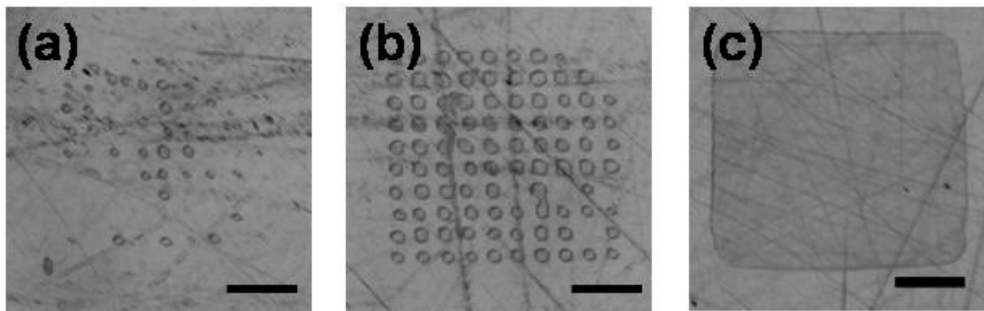


Figura 9.1. Evolución de un patrón 2D de dominios ferroeléctricos en función de la densidad de carga aplicada en BaMgF₄. La barra de escala representa $100\ \mu\text{m}$. El tamaño lateral de los dominios ferroeléctricos es $20\ \mu\text{m}$, y la densidad de carga aplicada es (a) $50\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$, (b) $100\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$, y (c) $350\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

La evolución del tamaño lateral de los dominios ferroeléctricos en BaMgF₄ en función de la carga aplicada se muestra en la Figura 9.2 con puntos rojos. La línea roja de la Figura 9.2 representa el ajuste del tamaño lateral de los dominios ferroeléctricos a una potencia de $2/3$ con respecto a la carga aplicada, de acuerdo a la expresión 5.x. Como se observa, existe un buen acuerdo entre los datos experimentales y la curva teórica, confirmando que el mecanismo responsable de la inversión de la polarización espontánea cuando se aplica la técnica de DEBW es el denominado *ferroelectric domain breakdown*. Los cuadrados negros de la Figura 9.2 representan el tamaño lateral de los dominios en su estado de equilibrio frente a la carga aplicada en la muestra de LiNbO₃, incluido en la figura para su comparación. Se observa como para una misma carga aplicada el tamaño de los dominios fabricados en LiNbO₃ es sustancialmente menor que los dominios obtenidos en BaMgF₄. Este comportamiento puede asociarse, con el diferente tamaño lateral de los dominios ferroeléctricos en el estado de equilibrio para ambos materiales. En dicho estado de equilibrio, el tamaño lateral de los dominios mantiene una relación con la polarización espontánea como $(1/P_s^{2/3})$, (ver expresión

(5.7)) [Molotskii 2003]. Por tanto, dados los valores de la polarización espontánea en ambos materiales: $6.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para el BaMgF_4 y $75\text{-}80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para el LiNbO_3 , el tamaño tiene que ser unas 4-5 veces mayor en el BaMgF_4 , en buen acuerdo con los datos experimentales.

En este punto, es importante mencionar que si bien se logró la inversión de la polarización espontánea para dominios ferroeléctricos cuyo tamaño lateral es menor de $5 \mu\text{m}$, estos no son estables en el tiempo y desaparecen en unos días. Este no es el caso de los dominios grandes, tamaño lateral de $10 \mu\text{m}$ o mayor, en los cuales se ha confirmado su estabilidad durante al menos varios meses. En este sentido, para la obtención de patrones de dominios estables cuyo tamaño lateral sea menor de $10 \mu\text{m}$ es necesario el empleo de cristales de BaMgF_4 con espesores menores de 1 mm .

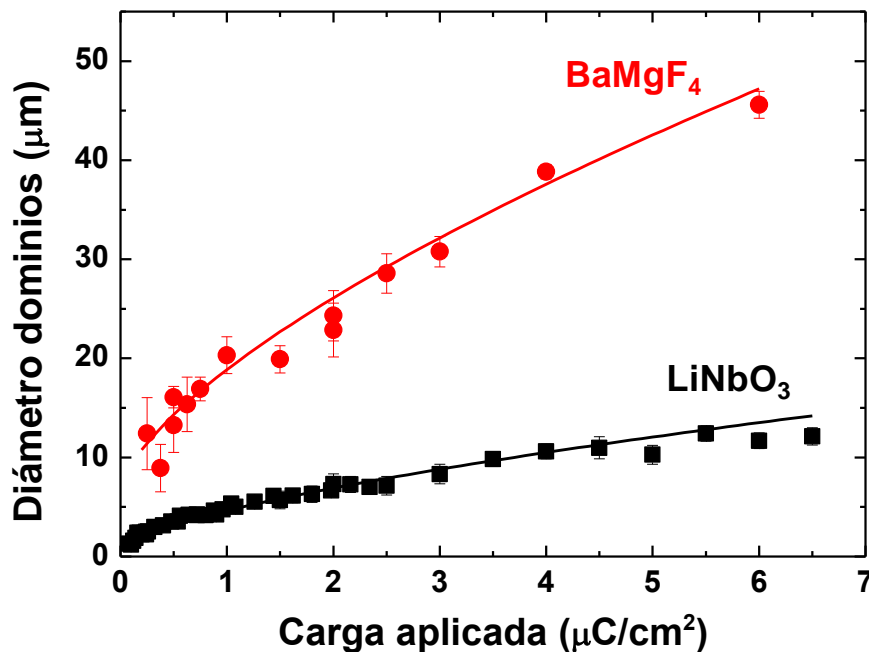


Figura 9.2. Crecimiento lateral de los dominios ferroeléctricos invertidos en función de la carga aplicada en BaMgF_4 (círculos rojos), y LiNbO_3 (cuadrados negros). Las líneas corresponden con los ajustes teóricos del tamaño de dominio en función de una potencia de $2/3$ con respecto a la carga aplicada.

Una vez determinados los parámetros necesarios para la fabricación de patrones de dominios ferroeléctricos en BaMgF_4 se irradiaron distintas redes bidimensionales cuadradas. La Figura 9.3 muestra dos imágenes ópticas de dichos patrones 2D con diferentes tamaños de dominio y factores de llenado. La extensión de los patrones ferroeléctricos abarca áreas del orden de $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$, de manera que pueden ser empleadas para diversas aplicaciones o dispositivos fotónicos.

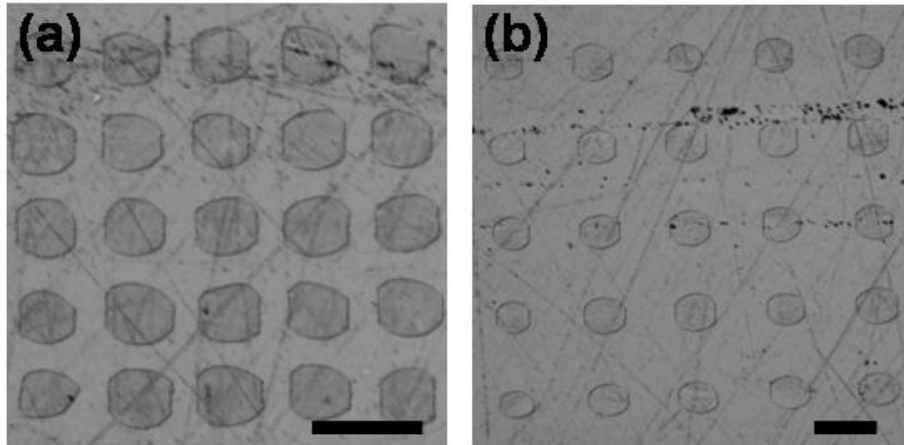


Figura 9.3 (a, b) Imágenes ópticas de dos redes cuadradas de dominios ferroeléctricos alternos en BaMgF_4 reveladas tras un ataque químico selectivo. Las barras de escala representan 40 μm en ambas imágenes.

Con el fin de confirmar la calidad de las estructuras fabricadas, se empleó espectroscopía Raman confocal. La Figura 9.4 muestra los espectros Raman obtenidos focalizando el haz láser en el centro de una región invertida y el área sin irradiar. Como se observa, ambos espectros son idénticos entre sí, no se encuentran diferencias entre las posiciones o en la anchura espectral de los modos Raman. Además, los espectros Raman obtenidos se encuentra en buen acuerdo con los reportados previamente en otros trabajos para la matriz de BaMgF_4 [Kubel 1997]. Por tanto, se confirma que la técnica de DEBW es una herramienta adecuada para la fabricación de estructuras 2D de dominios ferroeléctricos en BaMgF_4 .

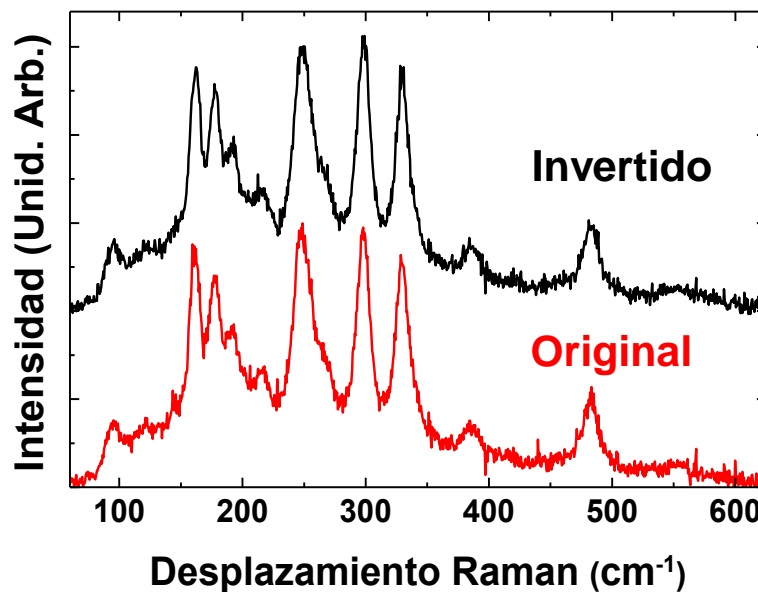


Figura 9.4. Espectros Raman a temperatura ambiente obtenidos de la región original (sin invertir), y en un dominio invertido. Los espectros se han desplazado verticalmente para facilitar su comparación.

9.4 Generación de segundo armónico tipo *Cerenkov* en BaMgF₄

9.4.1 Procesos de generación de segundo armónico tipo *Cerenkov*

En esta sección, se muestran los resultados relativos a la generación de haces cónicos de segundo armónico obtenidos en las estructuras fabricadas a través de procesos no lineales de conversión de frecuencias tipo *Cerenkov*. Recordemos, que dicho proceso se obtiene en una configuración no coplanar, es decir, el haz fundamental ($\lambda = 1.06 \mu\text{m}$) se propaga paralelo al eje ferroeléctrico c del cristal y el haz de SHG se propaga en geometría cónica a un ángulo α definido por la relación trigonométrica:

$$\cos \alpha = \frac{2k_{\omega}}{k_{2\omega}} = \frac{n(\omega)}{n(2\omega)} \quad (9.1)$$

donde α es el ángulo de propagación entre los vectores de onda de los haces fundamental y generado, k_{ω} y $k_{2\omega}$, respectivamente; y donde $n(\omega)$ es el índice de refracción del material para la frecuencia ω .

Debido a su estructura ortorómbica, el BaMgF₄ es ópticamente biáxico, donde los ejes ópticos principales coinciden con los ejes cristalográficos manteniendo la relación ($xyz \equiv bca$). Esta anisotropía origina un efecto inmediato en la generación de CSHG: Por un lado, los índices de refracción para las dos componentes de polarización (*fast* y *slow*), varían para cada dirección de propagación del cono. Las expresiones que relacionan los índices de refracción n_f y n_s con las coordenadas esféricas θ y ϕ para un cristal biáxico pueden encontrarse en [Yin 2007]. De esta forma, el patrón cónico proyectado sobre la pantalla no debería de ser un anillo circular, si no que de hecho, debería tener forma elíptica. Por otra parte, los diferentes estados de polarización (*slow/fast*) para las tres ondas involucradas pueden dar lugar a diferentes procesos simultáneos de generación de segundo armónico incluyendo distintas configuraciones de polarización. Más concretamente, mientras que en el caso de materiales uniáxicos se puede obtener un máximo de dos procesos paramétricos de CSHG [Saltiel 2009], en sistemas biáxicos se podrían obtener simultáneamente hasta seis procesos diferentes de CSHG. El número final de procesos para cada geometría de propagación depende del número de coeficientes no lineales distintos de cero que intervengan en el proceso.

En el caso particular del BaMgF₄ (simetría $mm2$), cuando el haz fundamental se propaga paralelo al eje ferroeléctrico c , las componentes del vector polarización no lineal se expresan como:

$$\begin{aligned} P_a^{(2)} &= 0 \\ P_b^{(2)} &= 0 \\ P_c^{(2)} &= 2\varepsilon_0 [d_{32}E_b^2 + d_{31}E_a^2] \end{aligned} \quad (9.2)$$

donde E_i son las componentes del campo electromagnético del haz fundamental a lo largo del eje cristalográfico $i = a, b$; y d_{ij} son los coeficientes no lineales de segundo orden involucrados en el proceso.

Dado que el haz fundamental se propaga a lo largo del eje ferroeléctrico c , la componente del haz fundamental oscilando en el eje a corresponde con la componente de polarización *slow*, mientras que la componente oscilando en el eje b corresponde con la componente *fast*. Por tanto, de acuerdo a la expresión (9.2), la generación de segundo armónico se puede obtener mediante la mezcla de dos ondas oscilando en el eje b –*fast*–, o dos ondas oscilando en el eje a –*slow*–. Sin embargo, dos ondas con componentes ortogonales de la polarización no generan ninguna respuesta no lineal de SHG.

Por su parte, la polarización del haz de SHG debe estar contenida en el plano delimitado por el eje ferroeléctrico c , y la dirección de propagación. Este hecho implica que: *i*) La generación de SHG puede obtenerse únicamente en una geometría no colineal, *ii*) la polarización de la onda de SHG debe de ser radial con respecto al eje ferroeléctrico. Además, la onda generada puede desdoblarse en las componentes de polarización *slow* y *fast* para cada dirección de propagación.

Por tanto, cuando el haz fundamental se propaga paralelo al eje ferroeléctrico c del BaMgF₄, la generación de segundo armónico tipo *Cerenkov* puede presentar hasta cuatro estados simultáneos de polarización diferentes. Estos cuatro procesos pueden escribirse de forma abreviada como *ss-s*, *ss-f*, *ff-s* y *ff-f*, donde las dos primeras letras denotan la polarización del haz fundamental y la tercera la del haz de SHG, y donde *s* y *f* representan las componentes de polarización *slow* y *fast*, respectivamente.

Para los experimentos, se emplearon dos tipos de estructuras diferentes: una red 1D de dominios ferroeléctricos alternos con periodo $\Lambda \approx 17 \mu\text{m}$, y una red cuadrada 2D

de dominios cuyo tamaño es $10\ \mu\text{m}$, y con periodo de red de $\Lambda \approx 20\ \mu\text{m}$. Una imagen óptica de las estructuras empleadas, junto con el montaje experimental y la imagen de campo lejano obtenida a partir de ambas estructuras se muestra en la Figura 9.5. En todos los casos, el haz fundamental se encuentra polarizado linealmente a lo largo del eje rápido *-fast-*, $\gamma = 0$. Como se observa, la imagen de campo lejano correspondiente a la respuesta no lineal de ambas estructuras, 1D y 2D, difiere notablemente. La imagen de campo lejano correspondiente a la estructura 1D está formada por dos puntos discretos verdes (532 nm) simétricamente distribuidos. Por su parte, la imagen correspondiente a la estructura 2D está formada por dos anillos concéntricos cuya intensidad se encuentra modulada a lo largo del ángulo acimutal. La evolución de puntos discretos a anillos concéntricos se debe a la modulación 1D y 2D de dichas estructuras. Sin embargo, esto no explica que en la estructura 1D únicamente se observa un proceso y en la estructura 2D se observan dos (correspondientes a los dos anillos concéntricos). Volveremos a este punto más adelante.

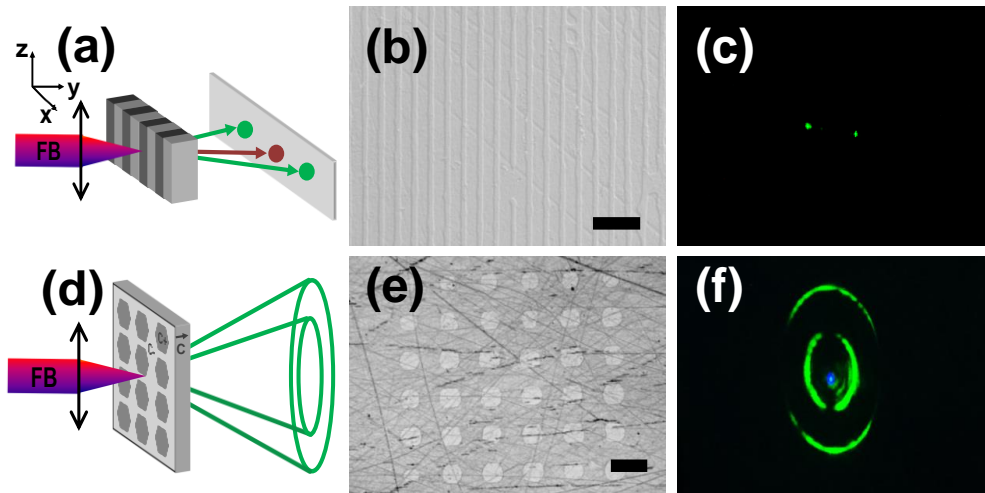


Figura 9.5. De izquierda a derecha: Diagrama esquemático del montaje experimental empleado para la generación de segundo armónico *Cerenkov* cuando el haz fundamental se propaga paralelo al eje ferroeléctrico, imagen óptica de la estructura de dominios empleada, y patrón no lineal de segundo armónico obtenido en (a-c) estructura ferroeléctrica 1D, (d-f) red cuadrada 2D de dominios ferroeléctricos. La barra de escala representa $40\ \mu\text{m}$ en ambas imágenes.

Los ángulos externos de propagación obtenidos experimentalmente para los procesos de SHG tipo *Cerenkov* a partir de ambas estructuras son $\alpha^{ext} = 8.7^\circ$ para la estructura 1D y $\alpha_1^{ext} = 8.7^\circ$, y $\alpha_2^{ext} = 18^\circ$ para la estructura 2D. Estos resultados se encuentran en buen acuerdo con los ángulos externos calculados teóricamente a partir de la expresión (9.1) para los procesos SHG tipo *Cerenkov ff-f* ($\alpha = 8.12^\circ$) y *ff-s* ($\alpha =$

17.28°) a una longitud de onda de bombeo de 1064 nm. La relación entre los ángulos interno y externo de propagación se ha calculado teniendo en cuenta la ley de *Snell* y los índices de refracción empleados son los obtenidos por Villora [Villora 2009]. En este punto, es importante mencionar, que si bien los índices de refracción para las ondas *fast* y *slow* varían para cada dirección de propagación, para los cálculos teóricos se han empleado los índices de refracción a lo largo de los ejes *b* y *a* como los valores para las ondas de SHG con componente de la polarización *fast* y *slow*, respectivamente. Esta aproximación simplifica enormemente el cálculo teórico y puede ser adoptada debido a la pequeña desviación de los valores de los índices de refracción en función tanto del ángulo de propagación de los haces cónicos como del ángulo acimutal de los mismos. De hecho, la desviación es tan pequeña que los patrones no lineales de segundo armónico obtenidos son prácticamente circulares. En este punto este punto es importante aclarar, que si bien en la Figura 9.5 (f) se observan haces elípticos, estos son debidos a la perspectiva angular desde la que fueron tomadas las fotografías.

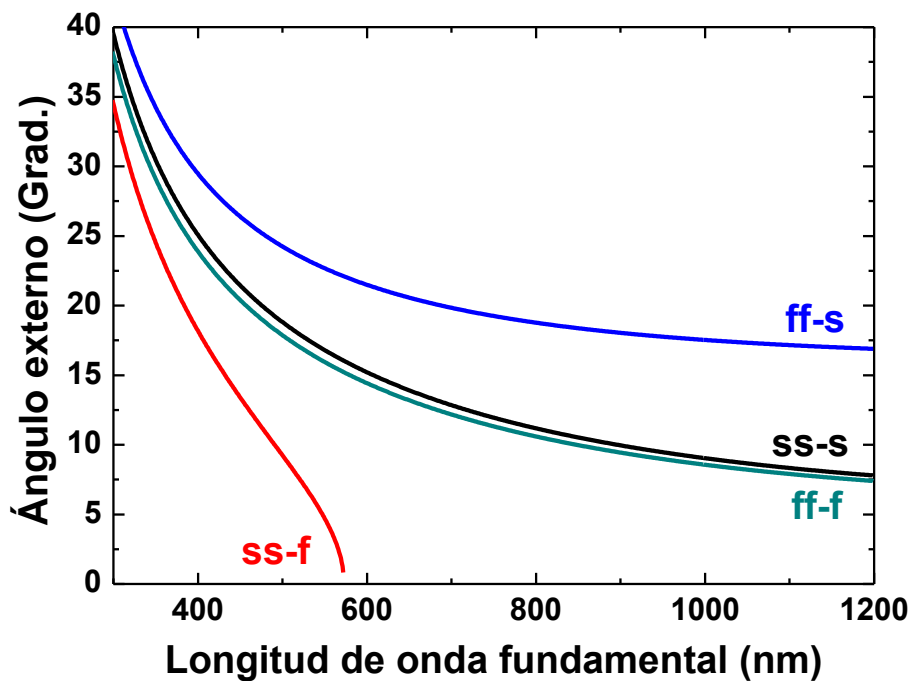


Figura 9.6. Ángulo externo en función de la longitud de onda del haz fundamental para los cuatro procesos de generación de segundo armónico Cerenkov en BaMgF₄.

La Figura 9.6 muestra el ángulo externo de propagación para los cuatro procesos posibles de CSHG en función de la longitud de onda del haz fundamental. Como se observa, el ángulo de propagación aumenta a medida que disminuye la longitud de

onda, de acuerdo a la relación de dispersión de los índices de refracción. El proceso $ff-s$ presenta el mayor ángulo de propagación en todo el rango espectral, mientras que el proceso $ss-f$ presenta el menor ángulo de propagación. De hecho, este último proceso no puede obtenerse cuando la longitud de onda del haz fundamental es mayor de ~ 570 nm. Por otro lado, los procesos $ss-s$ y $ff-f$ se generan a ángulos muy próximos ($\Delta\alpha \approx 0.4^\circ$), por lo que si son generados simultáneamente ambos procesos solapan espacialmente.

9.4.2 Distribución acimutal de la intensidad de SHG tipo Cerenkov

La Figura 9.7 (a, b) muestra los patrones no lineales de segundo armónico obtenidos cuando el haz fundamental se encuentra linealmente polarizado a lo largo de los ejes ópticos *fast* y *slow* ($\gamma = 0$, y $\gamma = \pi/2$ radianes, respectivamente). Como se observa, cuando el haz fundamental está polarizado a lo largo del eje *fast*, se observan dos anillos correspondientes a los procesos $ff-f$ (anillo interno) y $ff-s$ (anillo externo). El anillo interno presenta dos máximos de intensidad simétricamente distribuidos con respecto al eje vertical de la pantalla. Por su parte, el anillo externo presenta dos máximos de intensidad distribuidos simétricamente con respecto al eje horizontal. Asimismo, el ángulo acimutal en el que la intensidad alcanza su máximo para el anillo interno coincide con el ángulo acimutal en el cual se encuentra un mínimo (cero) de intensidad para el anillo externo, y viceversa. Por otro lado, cuando el haz fundamental está polarizado a lo largo del eje *slow*, únicamente se observa un anillo. La distribución acimutal del anillo interno se ve modificada con respecto al caso anterior, y presenta dos máximos de intensidad simétricamente distribuidos con respecto al eje horizontal de la pantalla.

Tanto el perfil de la distribución de intensidad en función del ángulo acimutal, como las propiedades de polarización de los patrones no lineales de SHG pueden ser entendidas de acuerdo al tensor susceptibilidad no lineal, $\chi_{ijk}^{(2)}$. Este tensor se encuentra asociado al grupo puntual de simetría del material no lineal, y determina los coeficientes no lineales efectivos, d_{eff} , involucrados en el proceso. En el caso que nos ocupa, de acuerdo al grupo puntual de simetría $mm2$ del BaMgF₄, los coeficientes no lineales efectivos responsables de los cuatro procesos de generación de segundo armónico pueden escribirse en la base de polarización *slow* y *fast* como [Dmitriev 1993]:

$$\begin{aligned}
 d_{eff}^{ss-s} &= (\cos \theta \sin \varphi \cos \delta + \cos \varphi \sin \delta) d_{31} \sin^2 \gamma \\
 d_{eff}^{ss-f} &= (-\cos \theta \sin \varphi \sin \delta + \cos \varphi \cos \delta) d_{31} \sin^2 \gamma \\
 d_{eff}^{ff-s} &= (\cos \theta \sin \varphi \cos \delta + \cos \varphi \sin \delta) d_{32} \cos^2 \gamma \\
 d_{eff}^{ff-f} &= (-\cos \theta \sin \varphi \sin \delta + \cos \varphi \cos \delta) d_{32} \cos^2 \gamma
 \end{aligned} \tag{9.3}$$

Donde θ y φ son las coordenadas esféricas, γ el ángulo de la polarización lineal del haz fundamental (con origen a lo largo del eje b), y el ángulo δ está definido por:

$$\cot \delta = \frac{\cot^2 V_Z \sin^2 \theta + \sin^2 \varphi - \cos^2 \theta \cos^2 \varphi}{\cos \theta \sin 2\varphi} \tag{9.4}$$

siendo V_Z el ángulo entre el eje óptico y el eje z definido como $V_Z = \frac{n_z(n_y^2 - n_x^2)^{1/2}}{n_y(n_z^2 - n_x^2)^{1/2}}$

[Dmitriev 1993].

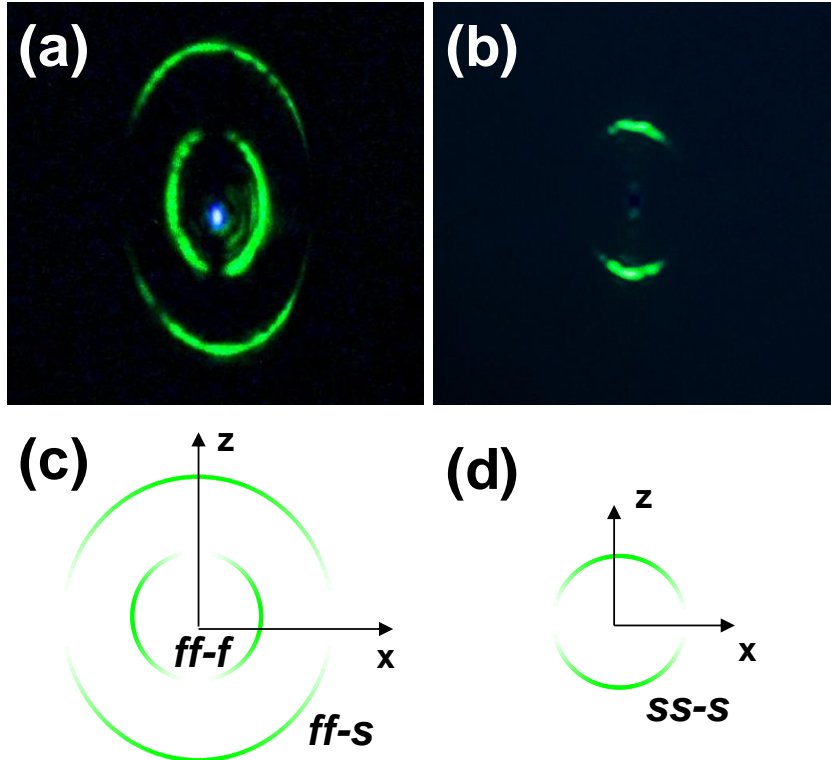
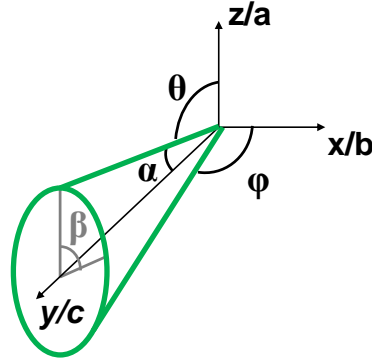


Figura 9.7. Imágenes de campo lejano de la respuesta no lineal de SHG obtenidas en las estructuras 2D fabricadas en BaMgF₄ cuando la polarización lineal del haz fundamental es **(a)** paralela al eje rápido *-fast-* ($\gamma = 0$), y **(b)** paralela al eje lento *-slow-* ($\gamma = \pi/2$). Dependencia acimutal de la intensidad calculada a partir de la expresión (9.3) para los procesos CSHG **(c)** *ff-f* y *ff-s*, y **(d)** *ss-s*. En la parte superior se muestra un diagrama esquemático con los ángulos involucrados en el proceso.

Los dos ángulos referentes a las coordenadas esféricas pueden escribirse en términos del ángulo de propagación del cono α , y del ángulo acimutal β , como:

$$\begin{aligned}\theta &= \frac{\pi}{2} - \alpha \cos \beta \\ \varphi &= \frac{\pi}{2} - \alpha \sin \beta\end{aligned}\tag{9.5}$$

La Figura 9.7 muestra un diagrama esquemático donde se han representado los distintos ángulos involucrados. La distribución de intensidad calculada para los procesos paramétricos CSHG en las diferentes configuraciones de polarización *ff-f*, *ff-s*, y *ss-s* se muestra en la Figura 9.7 (c, d). En todos los casos se obtuvo un buen acuerdo con los resultados experimentales.

A partir de estos resultados es posible entender la diferencia en la respuesta no lineal de SHG tipo *Cerenkov* entre la estructura 1D y 2D mostradas en la Figura 9.5 (c, f), respectivamente. Recordemos que en ambos casos el haz fundamental se encuentra linealmente polarizado a lo largo del eje *fast* ($\gamma = 0$) y por tanto, deberían observarse los procesos *ff-f* y *ff-s*, como así ocurre para la estructura 2D. Sin embargo, la ausencia del proceso *ff-s* en la estructura 1D es debida a que dicho procesos posee intensidad nula a lo largo del eje x , que es única dirección en la que se genera SHG tipo *Cerenkov* en dicha estructura.

9.4.3 Estados de polarización de los procesos SHG tipo *Cerenkov*

La Figura 9.8 muestra las imágenes de campo lejano de la respuesta no lineal de SHG tipo *Cerenkov* obtenidas para los diferentes estados de polarización de los haces fundamental y generado. Se observan tres características principales: *i)* es posible obtener cada proceso de manera independiente; *ii)* el proceso *ss-f* no genera ninguna señal de CSHG (panel central), de acuerdo con la dispersión angular del proceso CSHG para longitudes de onda superiores a ~ 570 nm; *iii)* cuando el haz fundamental posee ambas componentes de polarización (*slow* y *fast*) hasta tres procesos paramétricos de

SHG tipo *Cerenkov* pueden generarse simultáneamente. Esta última, es una propiedad exclusiva de los cristales biáxicos, que permiten la generación de múltiples procesos de CSHG separados espacialmente por sus correspondientes ángulos de propagación, y que involucran diferentes estados de polarización. Además, cabe destacar, que en todos los casos, el grupo puntual de simetría del BaMgF₄, *mm2*, se refleja en la respuesta no lineal de SHG tipo *Cerenkov*. Este resultado suscribe los resultados previos obtenidos para cristales de LiNbO₃ en los que la respuesta no lineal de CSHG refleja la simetría del material [Molina 2010].

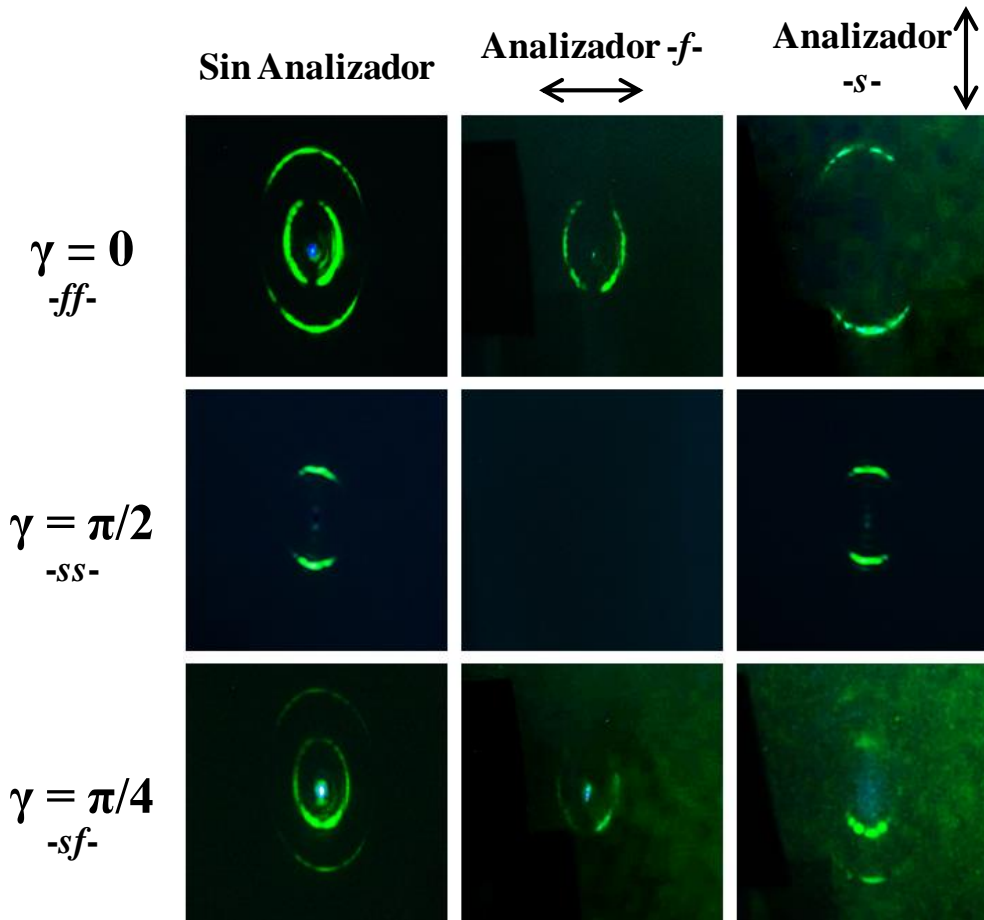


Figura 9.8. Imágenes de campo lejano correspondientes a la respuesta no lineal de SHG tipo *Cerenkov* obtenidas mediante diferentes configuraciones de polarización. De arriba abajo: haz fundamental linealmente polarizado a lo largo del eje rápido $-ff-$ ($\gamma = 0$), lento $-ss-$ ($\gamma = \pi/2$), y rotado $\pi/4$ con respecto al eje rápido $-sf-$ ($\gamma = \pi/4$). La polarización del haz generado fue analizada mediante otro polarizador: sin analizador (columna izquierda), polarización rápida $-f-$ (columna central), y polarización lenta $-s-$ (columna derecha).

9.5 Generación directa de tercer armónico UV vía $\chi^{(3)}$

Hasta este punto, se ha demostrado la posibilidad de generar simultáneamente hasta tres procesos no lineales de segundo orden en geometría cónica empleando estructuras 2D. Este apartado está dedicado a la posibilidad de obtener radiación ultravioleta mediante generación directa de tercer armónico colineal a través de procesos no lineales cúbicos de conversión de frecuencias vía $\chi^{(3)}$ en BaMgF₄. La generación de tercer armónico mediante procesos cúbicos vía $\chi^{(3)}$ se considera de alto interés no sólo debido a la posibilidad de obtener generación de radiación en el ultravioleta lejano, sino también debido a la posibilidad de obtener el proceso inverso de generación directa. En dicho proceso, un triplete de fotones se origina desde un único fotón procedente del haz de bombeo, y por tanto, estos tres fotones presentarían correlaciones cuánticas mutuas. [Douady 2004, Hubel 2010, Bencheikh 2007].

La generación de THG mediante ajuste de fases birrefringente vía $\chi^{(3)}$ puede obtenerse mediante tres procesos con diferentes estados de polarización denominados Tipo I (*sss-f*), Tipo II (*ssf-f*), y Tipo III (*sff-f*), donde las letras entre paréntesis denotan la polarización de las ondas fundamental y generada. En particular, la tres primeras letras se refieren a la polarización de los tres fotones fundamentales, y la cuarta a la polarización del fotón generado. La Figura 9.9 muestra la dependencia espectral en función de los ángulos θ y φ calculada para las condiciones de ajuste de fase birrefringentes de los tres tipos de procesos de THG en los planos principales ($\varphi = 0^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, y $\theta = 90^\circ$). Como se observa, es posible generar tercer armónico vía $\chi^{(3)}$ mediante BPM en un extenso rango espectral, y a múltiples direcciones de propagación.

La dirección de generación colineal a lo largo del eje ferroeléctrico es particularmente adecuada para la generación de tercer armónico vía $\chi^{(3)}$, debido a que los procesos cuadráticos no pueden generarse en la dirección colineal. Además, en esta dirección las condiciones de ajuste de fases birrefringentes son no críticas, es decir, no existe *walk-off* entre las ondas fundamental y generada. En este caso ($\varphi = \theta = 90^\circ$), tal y como se muestra en la Figura 9.9, la generación de THG en principio puede obtenerse mediante el proceso Tipo I a 935 nm y 5200 nm, Tipo II a 1146nm y 4250nm, y Tipo III a 1930nm y 2536nm. Sin embargo, el número de procesos totales que pueden obtenerse para cada dirección de propagación viene determinado por los coeficientes no lineales no nulos de la matriz susceptibilidad no lineal de tercer orden $\chi^{(3)}$. En el caso particular

del BaMgF₄, cuyo grupo puntal de simetría es *mm*2, únicamente existen 9 coeficientes no lineales de tercer orden no nulos e independientes (ver capítulo 2), de forma que las componentes del vector polarización no lineal de tercer orden cuando el haz fundamental se propaga paralelo al eje ferroeléctrico *c* vienen dadas por:

$$\begin{aligned} P_a^{(3)} &= \varepsilon_0 [\chi_{11} \cdot E_a^3 + 3\chi_{18} \cdot E_a E_b^2] \\ P_b^{(3)} &= \varepsilon_0 [\chi_{22} \cdot E_b^3 + 3\chi_{29} \cdot E_a^2 E_b] \\ P_c^{(3)} &= 0 \end{aligned} \quad (9.6)$$

Recordemos que, dado que todos los haces se propagan a lo largo del eje *c*, las componentes del campo oscilando en los ejes *a* y *b* corresponden con las componentes de polarización *slow* y *fast*, respectivamente. Por tanto, de acuerdo a la expresión anterior, es posible generar una onda de THG con polarización *slow*, bien mediante tres ondas con polarización *slow*, o bien mediante una onda con polarización *slow*, y dos con polarización *fast*, procesos *sss-s* y *sff-s*, respectivamente. De igual forma, es posible generar una onda de THG con polarización *fast*, involucrando tres ondas con polarización *fast*, o bien mediante dos ondas con polarización *slow* y otra con polarización *fast*, procesos *fff-f* *ssf-f*, respectivamente. Es decir, de los cuatro procesos, el único que puede ser generado mediante BPM es el proceso Tipo II (*ssf-f*).

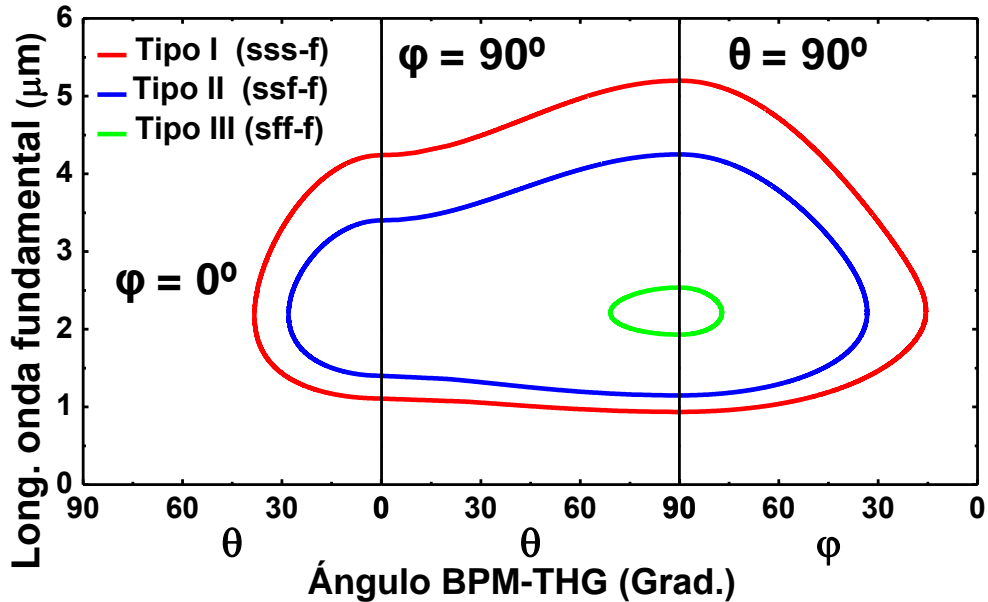


Figura 9.9. Condiciones de ajuste de fase birrefringentes para los procesos de THG Tipo I, II, y III en los planos principales del BaMgF₄.

Para los experimentos se empleó un láser pulsado sintonizable generando pulsos de 140 fs a 1140 nm. La polarización lineal del haz fundamental fue rotada un ángulo

$\pi/4$ con respecto al eje a , de forma que el haz de bombeo posea ambas componentes de la polarización, *slow* y *fast*. La Figura 9.10 muestra el espectro de THG ($\lambda = 380$ nm) obtenido experimentalmente cuando el haz fundamental se propaga paralelo al eje ferroeléctrico c de un cristal de BaMgF₄ de 1 mm de espesor a temperatura ambiente. En este punto, es importante recordar que la generación de SHG está prohibida debido a las restricciones de simetría, de forma que no es posible obtener procesos cuadráticos en la dirección colineal. Es decir, la generación de tercer armónico a través procesos en cascada vía $\chi^{(2)}$ no es posible. Este hecho se ve refutado por la ausencia de señal de SHG colineal a 570 nm. Por tanto, se demuestra la generación directa de tercer armónico colineal en el ultravioleta mediante interacciones cúbicas vía $\chi^{(3)}$ en BaMgF₄, tal y como es deseado para la generación de tres fotones con correlaciones cuánticas mutuas.

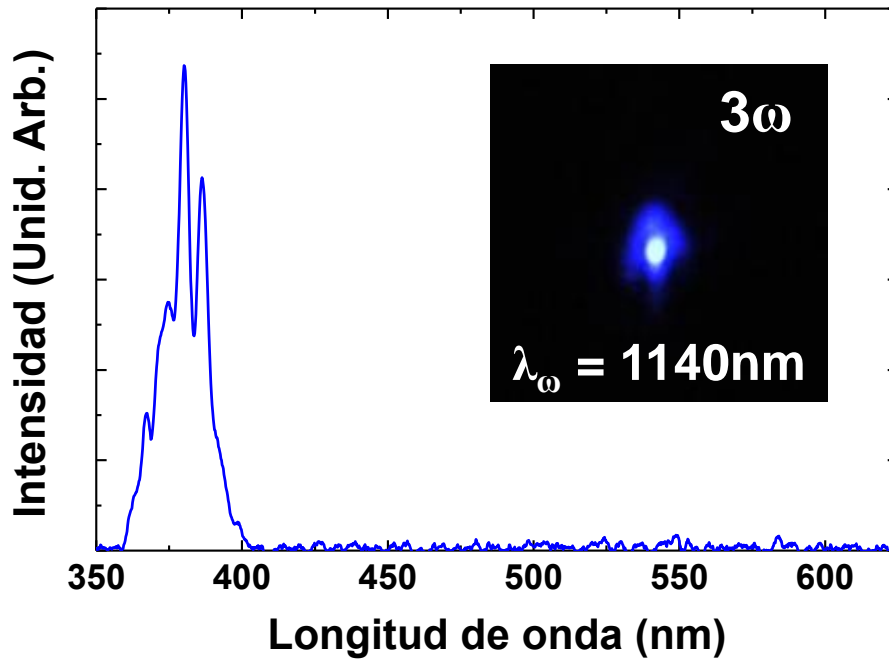


Figura 9.10. Espectro de THG obtenido mediante un proceso Tipo II cuando el haz fundamental ($\lambda = 1140$ nm) se propaga paralelo al eje ferroeléctrico. El recuadro de la figura muestra la señal de THG a 380 nm obtenida en el campo lejano.

Otro aspecto destacable del espectro de THG mostrado en la Figura 9.10 es la anchura espectral del proceso no lineal, que alcanza una anchura a media altura es ~ 17 nm. En este sentido, la tolerancia espectral asociada al proceso THG Tipo II puede escribirse como:

$$I^{TH} \propto \left(\frac{L}{\lambda}\right)^2 \text{sinc}\left(\frac{\Delta k(\lambda) \cdot L}{2}\right) \quad (9.7)$$

donde I^{TH} es la intensidad de la onda generada de tercer armónico, L es la longitud de interacción, λ la longitud de onda del haz fundamental, y $\Delta k(\lambda)$ el desfase existente entre las ondas fundamental y generada. La Figura 9.11 muestra la tolerancia espectral teórica de un proceso de THG Tipo II a 1146 nm (línea discontinua) para un cristal de BaMgF₄ con un espesor de 1 mm, la anchura a media altura de dicha curva es $\Delta\lambda \sim 14$ nm. Por tanto, existe un buen acuerdo entre la anchura espectral del proceso de THG obtenido experimentalmente y la tolerancia espectral calculada teóricamente.

La intensidad normalizada de THG obtenida cuando se varía la longitud de onda del haz fundamental desde 1080 nm hasta 1230 nm se encuentra representada en la Figura 9.11 mediante puntos sólidos. Se observa que la sintonizabilidad del proceso se extiende un rango espectral mayor al esperado por la tolerancia espectral teórica. Este efecto puede entenderse en términos de la anchura espectral de los pulsos láser del haz fundamental. De hecho, los resultados experimentales pueden ajustarse a la convolución de un pulso gaussiano cuya anchura espectral sea similar a la del láser (~ 50 nm) y la curva de tolerancia espectral calculada para el proceso de THG. El resultado de este cálculo se representa en la Figura 9.11 mediante una línea roja continua.

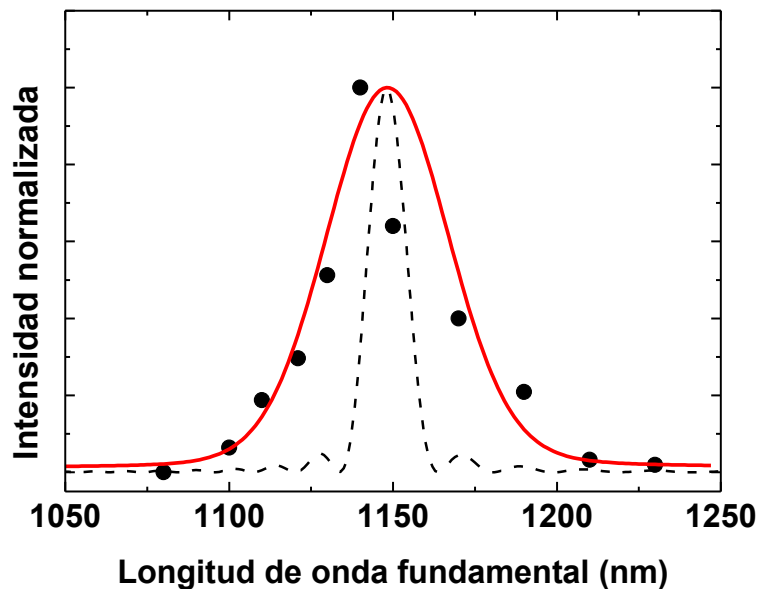


Figura 9.11. Tolerancia espectral experimental (círculos sólidos) y teórica (línea discontinua) para el proceso de THG Tipo II en BaMgF₄. La línea sólida representa la convolución entre pulsos gaussianos con una anchura espectral de 50 nm y la tolerancia espectral teórica.

Por último, la Figura 9.12 muestra la curva de potencia entre el haz fundamental a 1140 nm y el haz generado de tercer armónico. La relación entre la potencia generada

y la potencia del haz fundamental sigue una dependencia cúbica (ver el detalle de la Figura 9.12), de acuerdo a los tres fotones involucrados en el procesos. Mediante el ajuste de dicha dependencia se obtuvo una eficiencia de conversión cercana al 5% cuando la potencia del haz de bombeo es 17 mW. El empleo de potencias de bombeo mayores da lugar a la generación de espectro supercontinuo. Este fenómeno se origina debido a los efectos de auto-modulación que se producen en los materiales no lineales cuando estos son irradiados con pulsos láser cortos y de cierta potencia. De hecho, este efecto es una de las principales limitaciones a la hora de generar una mayor eficiencia de conversión y una mayor intensidad de THG en los cristales de BaMgF₄. Hay que destacar, que si bien se han obtenido eficiencias de conversión para procesos de THG en un único cristal de hasta el 11%, estos no son puramente procesos cúbicos, ya que se encuentran acompañados de procesos de THG obtenidos mediante dos o más interacciones cuadráticas [Banks 2002, Miyata 2011]. De hecho, sólo existen un pocos trabajos en los que la generación de tercer armónico se ha obtenido exclusivamente mediante interacciones cúbicas vía $\chi^{(3)}$ [Feve 2000, Gravier 2006]. Por tanto, esta eficiencia de conversión es la mayor reportada para la generación directa de tercer armónico mediante interacciones cúbicas vía $\chi^{(3)}$ en un único cristal.

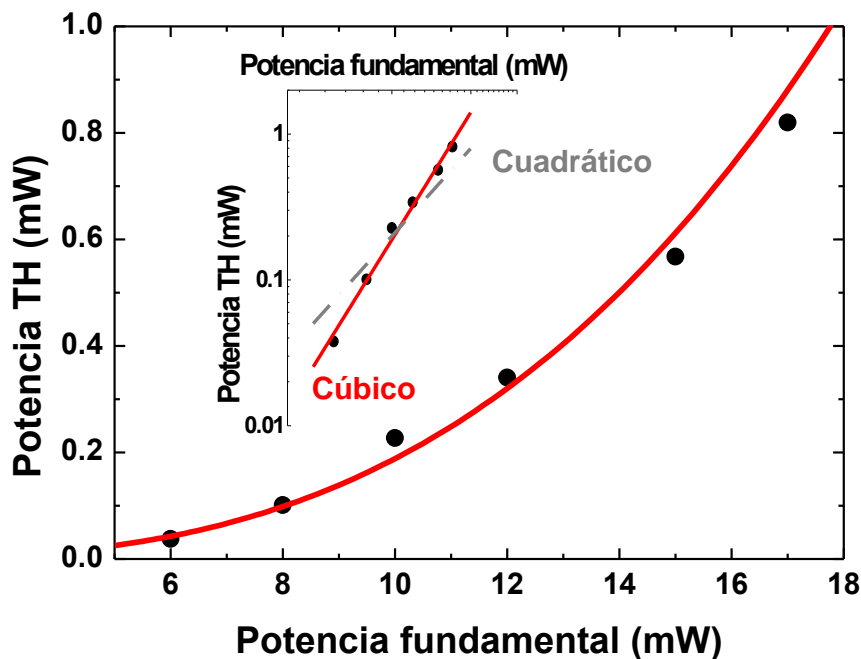


Figura 9.12. Potencia del haz generado de THG a 380 nm en función de la potencia del haz fundamental a 1140 nm. Los puntos representan los datos teóricos y la línea sólida el ajuste a una dependencia cúbica entre la potencia generada e incidente. En el recuadro de la figura se muestra la curva de potencia en escala logarítmica con los ajustes teóricos a una dependencia cuadrática (línea discontinua) y a una cúbica (línea continua).

9.6 Conclusiones

Se ha demostrado por primera vez la posibilidad de fabricar estructuras ordenadas 2D de dominios ferroeléctricos en BaMgF₄ cuya extensión (0.5 x 0.5 mm²) permita su uso en diferentes aplicaciones fotónicas. Dichas estructuras se han fabricado mediante la técnica de escritura directa por haz de electrones. El control alcanzado en la fabricación de dichas estructuras permite fabricar dominios estables con tamaños de 10 μm y separación entre los mismos de 10 μm .

La evolución del tamaño de los dominios en función de la carga aplicada posee una dependencia como una potencia de 2/3, confirmando que el mecanismo de ruptura ferroeléctrica es el responsable de la inversión de la polarización espontánea. Los tamaños mínimos de dominio que pueden obtenerse en BaMgF₄ y LiNbO₃ difieren en un orden de magnitud, diferencia que puede entenderse debido a los valores de la polarización espontánea en ambos sistemas.

Se ha demostrado por primera vez la obtención de tres procesos simultáneos de generación de segundo armónico tipo *Cerenkov*. Los estados de polarización, así como la modulación acimutal de cada uno de ellos han sido evaluados en función de la simetría de $\chi^{(2)}$ del material.

Se ha demostrado la generación directa de tercer armónico mediante procesos cúbicos de conversión de frecuencias vía $\chi^{(3)}$, en ausencia de procesos no lineales cuadráticos en BaMgF₄. La eficiencia de conversión de dicho proceso es cercana al 5%, siendo esta, la mayor eficiencia de conversión mediante un proceso cúbico de THG reportada en la literatura.

CAPÍTULO 10

Conclusiones

Las principales conclusiones obtenidas durante la realización de este trabajo se pueden resumir en los siguientes puntos:

➤ **LiNbO₃**

Fabricación de estructuras bidimensionales de dominios ferroeléctricos alternos

- Se han fabricado estructuras bidimensionales de dominios ferroeléctricos en cristales puros y dopados (Nd³⁺ e Yb³⁺) de LiNbO₃ empleando la técnica de escritura directa por haz de electrones. Dichos arreglos bidimensionales se han obtenido de manera controlada en áreas de gran extensión (0.5x05 mm²) y en configuración volumétrica (espesores ~0.5 mm), alcanzando altos factores de llenado y un reducido tamaño de dominio (~1 μm), lo que permite su utilización directa en aplicaciones fotónicas. De igual forma se han obtenido dominios submicrométricos en pequeñas regiones espaciales.
- Se ha analizado la influencia del voltaje y la densidad de carga en el tamaño y la forma final de los dominios ferroeléctrico en cristales de LiNbO₃. Asimismo, se ha evaluado el efecto que tienen los dominios adyacentes en la inversión de la polarización espontánea, y se han demostrado interacciones entre dominios ferroeléctricos distanciados espacialmente en el rango de los micrómetros.

- El mecanismo responsable de la formación de dominios a través de la técnica de escritura directa por haz de electrones se ha explicado en términos de la minimización de la energía libre utilizando un modelo basado en la ruptura ferroeléctrica.
- La calidad de las estructuras fabricadas se ha analizado mediante tres técnicas independientes y complementarias: espectroscopía Raman, micro-luminiscencia y generación de segundo armónico, en geometría confocal y con resolución a escala micrométrica. Mediante este estudio se ha confirmado que la técnica de inversión no altera la estructura cristalina del LiNbO_3 , ni las propiedades ópticas de los iones Yb^{3+} en dicha matriz.

Hetero-estructuras en forma de micro-anillos

- Se han fabricado hetero-estructuras circulares ópticamente activas formando arreglos ordenados bidimensionales en un sustrato de $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}^{3+}$. Las hetero-estructuras constan de tres materiales diferenciados espacialmente: un cristal de $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}^{3+}$ que se emplea como sustrato donde fabricar micro-cavidades, nanopartículas de $\text{CaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$ incorporadas en las cavidades, y un micro-anillo de CaNb_2O_6 que se origina como resultado de la reacción química a altas temperaturas entre el LiNbO_3 y las nanopartículas de CaTiO_3 .
- Se ha demostrado la activación óptica de las hetero-estructuras, mostrando emisiones luminiscentes separadas espacialmente en el rango del micrómetro, así como la incorporación de iones luminiscentes de Er^{3+} e Yb^{3+} en las micro-estructuras anulares de CaNb_2O_6 . Asimismo, se han demostrado fenómenos de transferencia de energía entre ambos iones confinados espacialmente en estructuras anulares con dimensiones micrométricas.

Procesos no lineales de conversión de frecuencias

- Se ha demostrado la posibilidad de emplear las imágenes de campo lejano de los haces de segundo armónico generados mediante procesos tipo *Cerenkov* para extraer información sobre la simetría y la estructura cristalina del material, así como para revelar cambios en el signo de los ejes cristalográficos.

- Se ha demostrado por vez primera la generación de armónicos desde segundo hasta quinto orden de manera simultánea y sintonizable (en el rango espectral 1200-2400 nm) en forma de haces cónicos mediante distintos procesos de cuasi-ajuste de fases en estructuras 2D de dominios ferroeléctricos. La generación de armónicos de alto orden se produce tras varios procesos encadenados vía interacciones no lineales en cascada.
- Se han determinado las propiedades de polarización de los distintos armónicos, y se ha demostrado la posibilidad de obtener de manera simultánea, y para una longitud de onda fija, haces cónicos concéntricos con una dispersión angular de hasta 50°.
- Se ha demostrado por primera vez generación simultánea de segundo y tercer armónico mediante procesos de difracción *Bragg* no lineal en una estructura no lineal bidimensional.

➤ **SBN**

- Se ha demostrado la generación simultánea de segundo armónico mediante tres procesos paramétricos concurrentes con diferentes estados de polarización en estructuras de dominios aperiódicas en SBN.
- Se ha demostrado que las ondas extraordinarias de SHG obtenidas a través de los distintos procesos interaccionan coherentemente entre sí.
- Se han determinado los valores relativos entre los coeficientes no lineales de segundo orden (d_{24} , d_{33} y d_{31}) del SBN, y se ha confirmado que los coeficientes d_{33} y d_{31} poseen signo contrario.
- Se ha demostrado que los distintos procesos paramétricos de SHG pueden sintonizarse de manera continua en el rango espectral (800-1700 nm para la longitud de onda del haz fundamental).

➤ **BaMgF₄**

Fabricación de estructuras bidimensionales de dominios ferroeléctricos alternos

- Se han fabricado por primera vez estructuras ordenadas bidimensionales de dominios ferroeléctricos en BaMgF₄ mediante la técnica de escritura directa por haz de electrones. La extensión de las estructuras se extiende hasta 0.5x0.5 mm², los tamaños de dominio y las separaciones de los mismos son del orden de 10 μm.
- Mediante el análisis de la evolución del tamaño de los dominios en función de la carga aplicada se ha determinado que el mecanismo responsable de la inversión de los dominios es la minimización de la energía libre, tal y como ocurre para la inversión en LiNbO₃.

Generación de segundo armónico tipo Cerenkov

- Se ha demostrado por primera vez la generación simultánea de segundo armónico en geometría cónica mediante tres procesos que involucran diferentes estados de polarización. Las características de generación de los tres procesos han sido evaluadas en función de la simetría de $\chi^{(2)}$ del BaMgF₄.

Generación UV de tercer armónico vía $\chi^{(3)}$

- Se ha demostrado experimentalmente la generación directa de tercer armónico en el rango espectral ultravioleta (380 nm) mediante procesos cúbicos de conversión de frecuencias.
- La eficiencia de conversión del procesos de generación de tercer armónico es cercana al 5%, consistiendo en la mayor eficiencia de conversión reportada para un procesos de generación de tercer armónico mediante interacciones cúbicas.

Bibliografía

- [Ahn 1997] C. Ahn, T. Tybell, L. Antognazza, K. Char, R. Hammond, M. Beasley, Ø. Fischer and J.-M. Triscone, *Science* **276**, 1100-1103 (1997).
- [An 2012] N. An, H. Ren, Y. Zheng, X. Deng and X. Chen, *Applied Physics Letters* **100**, 221103 (2012).
- [Arie 2007] A. Arie, N. Habshoosh and A. Bahabad, *Optical and Quantum Electronics* **39**, 361-375 (2007).
- [Arie 2010] A. Arie and N. Voloch, *Laser Photon. Rev.* **4**, 355-373 (2010).
- [Armstrong 1962] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing and P. S. Pershan, *Physical Review* **127**, 1918-1939 (1962).
- [Auciello 1998] O. Auciello, J. F. Scott and R. Ramesh, *Physics Today* **51**, (1998).
- [Auzel 2004] F. Auzel, *Chem. Rev.* **104**, 139-173 (2004).
- [Ayoub 2011] M. Ayoub, P. Roedig, J. Imbrock and C. Denz, *Applied Physics Letters* **99**, 241109 (2011).
- [Ayoub 2013] M. Ayoub, P. Roedig, K. Koynov, J. Imbrock and C. Denz, *Optics Express* **21**, 8220-8230 (2013).
- [Ballman 1963] A. A. Ballman, S. P. S. Porto and A. Yariv, *Journal of Applied Physics* **34**, 3155-3156 (1963).
- [Ballman 1965] A. A. Ballman, *Journal of the American Ceramic Society* **48**, 112-113 (1965).
- [Ballman 1967] A. A. Ballman and H. Brown, *Journal of Crystal Growth* **1**, 311-314 (1967).
- [Banks 1987] E. Banks, A. M. Srivastava and A. Halperin, *Journal of Solid State Chemistry* **67**, 104-108 (1987).

- [Banks 2002] P. S. Banks, M. D. Feit and M. D. Perry, *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **19**, 102-118 (2002).
- [Bassoli 2008] M. Bassoli, M. Buscaglia, C. Bottino, V. Buscaglia, M. Molinari, F. Maglia, G. Parravicini and M. Dapiaggi, *Journal of applied physics* **103**, 014104 (2008).
- [Baudrier-Raybaut 2004] M. Baudrier-Raybaut, R. Haidar, P. Kupecek, P. Lemasson and E. Rosencher, *Nature* **432**, 374-376 (2004).
- [Bekker 1998] A. Bekker, A. Peda'el, N. K. Berger, M. Horowitz and B. Fischer, *Applied Physics Letters* **72**, 3121-3123 (1998).
- [Bencheikh 2007] K. Bencheikh, F. Gravier, J. Douady, A. Levenson and B. Boulanger, *Comptes Rendus Physique* **8**, 206-220 (2007).
- [Berger 1998] V. Berger, *Physical Review Letters* **81**, 4136-4139 (1998).
- [Bergman 1968] J. G. Bergman, A. Ashkin, A. A. Ballman, J. M. Dziedzic, Levinste.Hj and R. G. Smith, *Applied Physics Letters* **12**, 92 (1968).
- [Bergman 1975] J. G. Bergman, G. R. Crane and H. Guggenheim, *Journal of Applied Physics* **46**, 4645-4646 (1975).
- [Bermudez 1999] V. Bermudez, M. Serrano and E. Dieguez, *Journal of crystal growth* **200**, 185-190 (1999).
- [Bermudez 2002] V. Bermudez, D. Callejo, R. Vilaplana, J. Capmany and E. Dieguez, *Journal of Crystal Growth* **237**, 677-681 (2002).
- [Boes 2013] A. Boes, T. Crasto, H. Steigerwald, S. Wade, J. Frohnhaus, E. Soergel and A. Mitchell, *Applied Physics Letters* **103**, 142904 (2013).
- [Bordui 1991] P. F. Bordui, R. G. Norwood, C. D. Bird and G. D. Calvert, *Journal of Crystal Growth* **113**, 61-68 (1991).
- [Born and Wolf 1999] M. Born and E. Wolf. *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*, Cambridge University Press Archive (1999).
- [Boyd 2003] R. W. Boyd. *Nonlinear optics*, Academic press, New York (2003).
- [Bozhevolnyi 1998] S. I. Bozhevolnyi, J. M. Hvam, K. Pedersen, F. Laurell, H. Karlsson, T. Skettrup and M. Belmonte, *Applied Physics Letters* **73**, 1814-1816 (1998).

- [Brinkmann 1991] R. Brinkmann, W. Sohler and H. Suche, *Electron. Lett.* **27**, 415-417 (1991).
- [Broderick 2000] N. G. R. Broderick, G. W. Ross, H. L. Offerhaus, D. J. Richardson and D. C. Hanna, *Physical Review Letters* **84**, 4345-4348 (2000).
- [Brown 1985] I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **41**, 244-247 (1985).
- [Brown 2002] P. T. Brown, S. Mailis, I. Zergioti and R. W. Eason, *Optical Materials* **20**, 125-134 (2002).
- [Buchter 2001] S. C. Buchter, T. Y. Fan, V. Liberman, J. J. Zayhowski, M. Rothschild, E. J. Mason, A. Cassanho, H. P. Jenssen and J. H. Burnett, *Opt. Lett.* **26**, 1693-1695 (2001).
- [Burns 1994] W. K. Burns, W. McElhanon and L. Goldberg, *Photonics Technology Letters, IEEE* **6**, 252-254 (1994).
- [Caley 1956] E. R. Caley and J. F. Richards, *Theophrastus on stones* (1956).
- [Campagnola 2002] P. J. Campagnola, A. C. Millard, M. Terasaki, P. E. Hoppe, C. J. Malone and W. A. Mohler, *Biophysical Journal* **82**, 493-508 (2002).
- [Canalias 2005] C. Canalias, V. Pasiskevicius, M. Fokine and F. Laurell, *Applied Physics Letters* **86**, 181105 (2005).
- [Canalias 2009] C. Canalias, M. Nordlof, V. Pasiskevicius and F. Laurell, *Applied Physics Letters* **94**, 081121 (2009).
- [Capmany 2000] J. Capmany, E. Montoya, V. Bermudez, D. Callejo, E. Dieguez and L. E. Bausa, *Applied Physics Letters* **76**, 1374-1376 (2000).
- [Cordovaplaza 1987] A. Cordovaplaza, M. J. F. Digonnet and H. J. Shaw, *IEEE J. Quantum Electron.* **23**, 262-266 (1987).
- [Curie 1889] J. Curie and P. Curie, *Quartz piézo-électrique. Annales de Chimie et de Physique* (1889).
- [Cyranoski 2009] D. Cyranoski, *Nature* **457**, 953-955 (2009).
- [Chang 2011] W. Chang, Y. Chen, H. Chang, J. Chang, C. Chen, Y. Lin, Y. Huang and S. Lin, *Optics Express* **19**, 23643-23651 (2011).

- [Chao 1995] S. Chao, W. Davis, D. D. Tuschel, R. Nichols, M. Gupta and H. C. Cheng, *Applied physics letters* **67**, 1066-1068 (1995).
- [Chao 1996] S. Chao and C. C. Hung, *Applied physics letters* **69**, 3803-3805 (1996).
- [Chen 1994] Q. Chen and W. Risk, *Electron. Lett.* **30**, 1516-1517 (1994).
- [Chen 1997] Z. Chen, M. Segev, D. W. Wilson, R. E. Muller and P. D. Maker, *Physical review letters* **78**, 2948 (1997).
- [Chen 2009] J. X. Chen, W. S. Liao, X. Chen, T. L. Yang, S. E. Wark, D. H. Son, J. D. Batteas and P. S. Cremer, *Acs Nano* **3**, 173-180 (2009).
- [Chen 2011] J. Chen, X. Chen, A. Wu, H. Li, Y. Zheng, Y. Ma, L. Jiang and J. Xu, *Applied Physics Letters* **98**, 191102 (2011).
- [Chen 2013] Y. Chen, W. Chang, H. Chung, B. Liu, C. Tseng and J. Chang, *Opt. Lett.* **38**, 3507-3509 (2013).
- [Chernaya 1997] T. S. Chernaya, B. A. Maksimov, I. V. Verin, L. I. Ivleva and V. I. Simonov, *Crystallography Reports* **42**, 375-380 (1997).
- [Chernykh 2005] A. Chernykh, V. Shur, E. Nikolaeva, E. Shishkin, A. Shur, K. Terabe, S. Kurimura, K. Kitamura and K. Gallo, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* **120**, 109-113 (2005).
- [Chow 1974] K. Chow, H. G. McKnight and L. R. Rothrock, *Materials Research Bulletin* **9**, 1067-1072 (1974).
- [Chowdhury 2005] K. R. Chowdhury, P. P. Das and S. Mukhopadhyay, *Optical Engineering* **44**, 035201 (2005).
- [David 2004] C. David, T. Granzow, A. Tunyagi, M. Wohlecke, T. Woike, K. Betzler, M. Ulex, M. Imlau and R. Pankrath, *Physica Status Solidi A* **201**, R49-52 (2004).
- [Dawber 2005] M. Dawber, K. Rabe and J. Scott, *Reviews of modern physics* **77**, 1083 (2005).
- [de Camargo 2008] A. S. S. de Camargo, C. R. Ferrari, R. A. Silva, L. A. O. Nunes, A. C. Hernandez and J. P. Andreeta, *Journal of Luminescence* **128**, 223-226 (2008).
- [de Micheli 1990] M. de Micheli, E. Lallier, C. Grezes-Besset, E. Pelletier, J. P. Pocholle, M. J. Li, Q. He, M. Papuchon and D. B. Ostrowsky, *Opt. Lett.* **15**, 682-684 (1990).

- [Denev 2008] S. Denev, A. Kumar, M. D. Biegalski, H. W. Jang, C. M. Folkman, A. Vasudevarao, Y. Han, I. M. Reaney, S. Trolier-McKinstry, C. B. Eom, D. G. Schlom and V. Gopalan, *Physical Review Letters* **100**, (2008).
- [Deng 2010] X. Deng and X. Chen, *Optics Express* **18**, 15597-15602 (2010).
- [Deren 2008] P. J. Deren, R. Mahiou, R. Pazik, K. Lemanski, W. Strek and P. Boutinaud, *Journal of Luminescence* **128**, 797-799 (2008).
- [Dierolf 2003] V. Dierolf, C. Sandmann, S. Kim, V. Gopalan and K. Polgar, *Journal of Applied Physics* **93**, 2295-2297 (2003).
- [Dierolf 2004] V. Dierolf and C. Sandmann, *Applied physics letters* **84**, 3987-3989 (2004).
- [Dmitriev 1993] V. G. Dmitriev and D. N. Nikogosyan, *Optics Communications* **95**, 173-182 (1993).
- [Dolev 2012] I. Dolev, I. Kaminer, A. Shapira, M. Segev and A. Arie, *Physical Review Letters* **108**, 113903 (2012).
- [Douady 2004] J. Douady and B. Boulanger, *Opt. Lett.* **29**, 2794-2796 (2004).
- [Dunn 1999] M. H. Dunn and M. Ebrahimzadeh, *Science* **286**, 1513-1517 (1999).
- [Durkan 2000] C. Durkan, D. P. Chu, P. Migliorato and M. E. Welland, *Applied Physics Letters* **76**, 366-368 (2000).
- [Eckhardt 1962] G. Eckhardt, S. E. Schwarz, F. J. McClung, R. W. Hellwarth, E. J. Woodbury and D. Weiner, *Physical Review Letters* **9**, 455-& (1962).
- [Eckardt 1984] R. Eckardt and J. Reintjes, *Quantum Electronics, IEEE Journal of* **20**, 1178-1187 (1984).
- [Ellenbogen 2008] T. Ellenbogen, A. Ganany-Padowicz and A. Arie, *Optics Express* **16**, 3077-3082 (2008).
- [Ellenbogen 2009] T. Ellenbogen, N. Voloch-Bloch, A. Ganany-Padowicz and A. Arie, *Nat. Photonics* **3**, 395-398 (2009).
- [Eng 1998] L. Eng, M. Abplanalp and P. Günter, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **66**, S679-S683 (1998).
- [Fan 1986] T. Y. Fan, A. Cordovaplaza, M. J. F. Digonnet, R. L. Byer and H. J. Shaw, *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **3**, 140-148 (1986).

- [Fedulov 1965] S. A. Fedulov, Z. I. Shapiro and Ladyzhin.Pb, *Soviet Physics Crystallography, Ussr* **10**, 218 (1965).
- [Feisst 1985] A. Feisst and P. Koidl, *Applied physics letters* **47**, 1125-1127 (1985).
- [Fejer 1992] M. M. Fejer, G. A. Magel, D. H. Jundt and R. L. Byer, *IEEE J. Quantum Electron.* **28**, 2631-2654 (1992).
- [Ferraro 2009] P. Ferraro, S. Grilli and P. De Natale, *Ferroelectric crystals for photonic applications*, Springer Series in Materials Science (2009).
- [Feve 2000] J. P. Feve, B. Boulanger and Y. Guillien, *Opt. Lett.* **25**, 1373-1375 (2000).
- [Fiebig 2002] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Frohlich, A. V. Goltsev and R. V. Pisarev, *Nature* **419**, 818-820 (2002).
- [Fiebig 2005] M. Fiebig, V. V. Pavlov and R. V. Pisarev, *JOSA B* **22**, 96-118 (2005).
- [Fischer 2006] R. Fischer, S. M. Saltiel, D. N. Neshev, W. Krolikowski and Y. S. Kivshar, *Applied Physics Letters* **89**, 191105 (2006).
- [Fischer 2007] R. Fischer, D. N. Neshev, S. M. Saltiel, A. A. Sukhorukov, W. Krolikowski and Y. S. Kivshar, *Applied Physics Letters* **91**, 031104 (2007).
- [Foldvari 1984] I. Foldvari, K. Polgar, R. Voszka and R. N. Balasanyan, *Crystal Research and Technology* **19**, 1659-1661 (1984).
- [Francombe 1960] M. Francombe, *Acta Crystallographica* **13**, 131-140 (1960).
- [Franken 1963] P. A. Franken and J. F. Ward, *Reviews of Modern Physics* **35**, 23-39 (1963).
- [Franken 1961] P. A. Franken, G. Weinreich, C. W. Peters and A. E. Hill, *Physical Review Letters* **7**, 118-119 (1961).
- [Fujimura 2003] M. Fujimura, T. Sohmura and T. Suhara, *Electron. Lett.* **39**, 719-721 (2003).
- [Fukui 1980] M. Fukui, S. Chikushi and R. Abe, *Journal of the Physical Society of Japan* **48**, 1196-1201 (1980).
- [Gahagan 1999] K. T. Gahagan, V. Gopalan, J. M. Robinson, Q. Z. X. Jia, T. E. Mitchell, M. J. Kawas, T. E. Schlesinger and D. D. Stancil, *Applied Optics* **38**, 1186-1190 (1999).

- [Gainutdinov 2009] R. Gainutdinov, T. Volk, O. Lysova, I. Razgonov, A. Tolstikhina and L. Ivleva, *Appl Phys B* **95**, 505-512 (2009).
- [Ganany-Padowicz 2009] A. Ganany-Padowicz, I. Juwiler, O. Gayer, A. Bahabad and A. Arie, *Applied Physics Letters* **94**, 091108 (2009).
- [Gao 2000] M. Gao, S. Kapphan and R. Pankrath, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **61**, 1959-1971 (2000).
- [Garcia-Santizo 2011] J. V. Garcia-Santizo, B. del Rosal, M. O. Ramirez, L. E. Bausa, E. G. Villora, P. Molina, V. Vasyliiev and K. Shimamura, *Journal of Applied Physics* **110**, 063102 (2011).
- [Garcia-Santizo 2010] J. V. Garcia-Santizo, P. Molina, M. O. Ramirez, K. Lemanski, W. Strek, P. J. Deren and L. E. Bausa, *Optics Express* **18**, 18269-18277 (2010).
- [García Santizo 2013] J. V. García Santizo, *BaMgF₄ y LiNbO₃ sistemas ferroeléctricos como matrices para iones y nanocristales ópticamente activos*, Tesis doctoral (2013).
- [Gingl 1997] F. Gingl, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **623**, 705-709 (1997).
- [Glass 1969] A. M. Glass, *Journal of Applied Physics* **40**, 4699 (1969).
- [Goncalves 2003] R. R. Goncalves, G. Carturan, L. Zampedri, M. Ferrari, A. Chiasera, M. Montagna, G. C. Righini, S. Pelli, S. J. L. Ribeiro and Y. Messaddeq, *J. Non-Cryst. Solids* **322**, 306-310 (2003).
- [Gopalan 1998] V. Gopalan, T. E. Mitchell, Y. Furukawa and K. Kitamura, *Applied Physics Letters* **72**, 1981-1983 (1998).
- [Gopalan 2007] V. Gopalan, V. Dierolf and D. A. Scrymgeour, *Annu. Rev. Mater. Res.* **37**, 449-489 (2007).
- [Granzow 2003] T. Granzow, T. Woike, W. Rammensee, M. Wohlecke, M. Imlau and R. Pankrath, *Physica Status Solidi a-Applied Research* **197**, R2-R4 (2003).
- [Gravier 2006] F. Gravier and B. Boulanger, *Optics Express* **14**, 11715-11720 (2006).
- [Grilli 2005] S. Grilli, P. Ferraro, P. De Natale, B. Tiribilli and M. Vassalli, *Applied Physics Letters* **87**, 233106 (2005).
- [Guarino 2007] A. Guarino, G. Poberaj, D. Rezzonico, R. Degl'Innocenti and P. Gunter, *Nat Photon* **1**, 407-410 (2007).

- [Guo 2005] J. Guo, H. X. Zou, Z. H. Zhai, J. X. Zhang and J. R. Gao, *Physical Review A* **71**, (2005).
- [Hammoum 2008] R. Hammoum, M. D. Fontana, P. Bourson and V. Y. Shur, *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **91**, 65-67 (2008).
- [Hanajiri 1997] Y. Hanajiri, H. Yokoi, T. Matsui, Y. Arita, T. Nagasaki and H. Shigematsu, *Journal of nuclear materials* **247**, 285-288 (1997).
- [Hasegawa 1973] A. Hasegawa and F. Tappert, *Applied Physics Letters* **23**, 142-144 (1973).
- [Hasegawa, Tappert 1973] A. Hasegawa and F. Tappert, *Applied Physics Letters* **23**, 171-172 (1973).
- [Hayashi 2006] E. Hayashi, K. Ito, S. Yabashi, M. Yamaga, N. Kodama, S. Ono and N. Sarukura, *Journal of Luminescence* **119**, 69-74 (2006).
- [Hayata 1990] K. Hayata, K. Yanagawa and M. Koshiha, *Applied physics letters* **56**, 206-208 (1990).
- [He 2003] J. He, S. H. Tang, Y. Q. Qin, P. Dong, H. Z. Zhang, C. H. Kang, W. X. Sun and Z. X. Shen, *Journal of Applied Physics* **93**, 9943-9946 (2003).
- [He, Liao 2003] J. L. He, J. Liao, H. Liu, J. Du, F. Xu, H. T. Wang, S. N. Zhu, Y. Y. Zhu and N. B. Ming, *Applied Physics Letters* **83**, 228-230 (2003).
- [Horowitz 1993] M. Horowitz, A. Bekker and B. Fischer, *Applied Physics Letters* **62**, 2619-2621 (1993).
- [Houe 1995] M. Houe and P. D. Townsend, *Journal of Physics D: Applied Physics* **28**, 1747 (1995).
- [Hubel 2010] H. Hubel, D. R. Hamel, A. Fedrizzi, S. Ramelow, K. J. Resch and T. Jennewein, *Nature* **466**, 601-603 (2010).
- [Ievlev 2014] A. Ievlev, S. Jesse, A. Morozovska, E. Strelcov, E. Eliseev, Y. Pershin, A. Kumar, V. Y. Shur and S. Kalinin, *Nature Physics* **59–66** (2014).
- [Imagen 5.1] Scanning Electron Microscope. Encyclopædia Britannica Online.
<http://www.britannica.com/EBchecked/media/110970/Scanning-electron-microscope>
- [Imagen 5.2] Confocal Microscope. Encyclopædia Britannica Online.
<http://www.britannica.com/EBchecked/media/136152/>

- [Imagen 5.3] Differential interference contrast microscopy. Author: Zephyris (Richard Wheeler) http://commons.wikimedia.org/wiki/File:DIC_Microscope.png
- [Ismailzade 1960] I. Ismailzade, *Sov. Phys. Crystallogr* **5**, 268 (1960).
- [Jamieson 1968] P. B. Jamieson and S. C. Abrahams, *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **B 24**, 984-986 (1968).
- [Jamieson, Abrahams 1968] P. B. Jamieson, S. C. Abrahams and Bernstein, *Journal of Chemical Physics* **48**, 5048 (1968).
- [Janovec 1972] V. Janovec, *Czech J Phys* **22**, 974-994 (1972).
- [Jeggo 1970] C. R. Jeggo and G. D. Boyd, *Journal of Applied Physics* **41**, 2741-2743 (1970).
- [Jin 2013] H. Jin, P. Xu, X. W. Luo, H. Y. Leng, Y. X. Gong, W. J. Yu, M. L. Zhong, G. Zhao and S. N. Zhu, *Physical Review Letters* **111**, 023603 (2013).
- [Johnson 1969] L. F. Johnson and A. A. Ballman, *Journal of Applied Physics* **40**, 297 (1969).
- [Johnston 1968] W. D. Johnston and I. P. Kaminow, *Physical Review* **168**, 1045-1054 (1968).
- [Johnston 2006] B. F. Johnston, P. Dekker, M. J. Withford, S. M. Satiel and Y. S. Kivshar, *Optics Express* **14**, 11756-11765 (2006).
- [Jundt 1991] D. H. Jundt, G. A. Magel, M. M. Fejer and R. L. Byer, *Applied Physics Letters* **59**, 2657-2659 (1991).
- [Kalinin 2004] S. V. Kalinin, D. A. Bonnell, T. Alvarez, X. Lei, Z. Hu, R. Shao and J. H. Ferris, *Adv. Mater.* **16**, 795-799 (2004).
- [Kalinin 2005] S. V. Kalinin, A. Gruverman, B. J. Rodriguez, J. Shin, A. P. Baddorf, E. Karapetian and M. Kachanov, *Journal of applied physics* **97**, 074305 (2005).
- [Kamshilin 1993] A. A. Kamshilin, R. Silvennoinen, T. Jaaskelainen, C. J. Lima, M. R. B. Andreeta and V. V. Prokofiev, *Opt. Lett.* **18**, 690-692 (1993).
- [Karlsson 1996] H. Karlsson, F. Laurell, P. Henriksson and G. Arvidsson, *Electron. Lett.* **32**, 556-557 (1996).
- [Kawas 1997] M. Kawas, D. D. Stancil, T. Schlesinger and V. Gopalan, *Lightwave Technology, Journal of* **15**, 1716-1719 (1997).

- [Keys 1990] R. Keys, A. Loni, R. De La Rue, C. Ironside, J. Marsh, B. Luff and P. Townsend, *Electron. Lett.* **26**, 188-190 (1990).
- [Kim 2001] S. Kim, V. Gopalan, K. Kitamura and Y. Furukawa, *Journal of Applied Physics* **90**, 2949-2963 (2001).
- [Kitamura 1992] K. Kitamura, J. K. Yamamoto, N. Iyi, S. Kimura and T. Hayashi, *Journal of Crystal Growth* **116**, 327-332 (1992).
- [Kitamura 1998] K. Kitamura, Y. Furukawa, K. Niwa, V. Gopalan and T. E. Mitchell, *Applied Physics Letters* **73**, 3073-3075 (1998).
- [Kittel 1986] C. Kittel and B. C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, (1986).
- [Klein 2005] E. J. Klein, D. H. Geuzebroek, H. Kelderman, G. Sengo, N. Baker and A. Driessen, *IEEE Photonics Technol. Lett.* **17**, 2358-2360 (2005).
- [Kleinman 1962] D. A. Kleinman, *Physical Review* **126**, 1977-1979 (1962).
- [Kodama 2001] N. Kodama, T. Hoshino, M. Yamaga, N. Ishizawa, K. Shimamura and T. Fukuda, *Journal of Crystal Growth* **229**, 492-496 (2001).
- [Kolosov 1995] O. Kolosov, A. Gruverman, J. Hatano, K. Takahashi and H. Tokumoto, *Physical review letters* **74**, 4309 (1995).
- [Kubel 1997] F. Kubel, H. Hagemann and H. Bill, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **623**, 573-578 (1997).
- [Kugler 2010] L. J. Kugler and M. X. Wang, *Appl. Opt.* **49**, F1-F9 (2010).
- [Kwiat 1995] P. G. Kwiat, K. Mattle, H. Weinfurter, A. Zeilinger, A. V. Sergienko and Y. H. Shih, *Physical Review Letters* **75**, 4337-4341 (1995).
- [Landauer 1957] R. Landauer, *Journal of Applied Physics* **28**, 227-234 (1957).
- [Lenzo 1967] P. V. Lenzo, E. G. Spencer and A. A. Ballman, *Applied Physics Letters* **11**, 23 (1967).
- [Li 1990] M. Li, M. De Micheli, Q. He and D. Ostrowsky, *Quantum Electronics, IEEE Journal of* **26**, 1384-1393 (1990).
- [Li 2000] M. H. Li, X. W. Xu, D. X. Qiu, T. C. Chong, H. Kumagai and M. Hirano, *Journal of Crystal Growth* **211**, 225-229 (2000).

- [Li 2006] K.Y Li, C. Ma, X.-F. Wei, X.-J. Huang, B. Feng and Y. Xiang, *Optik* **117**, 426-430 (2006).
- [Li, Terabe 2006] X. Li, K. Terabe, H. Hatano and K. Kitamura, *Japanese journal of applied physics* **45**, L399-L402 (2006).
- [Li 2012] H. X. Li, S. Y. Mu, P. Xu, M. L. Zhong, C. D. Chen, X. P. Hu, W. N. Cui and S. N. Zhu, *Applied Physics Letters* **100**, 101101 (2012).
- [Lines 1977] M. E. Lines and A. M. Glass. *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*, Oxford University Press (1977).
- [Little 1998] B. E. Little, J. S. Foresi, G. Steinmeyer, E. R. Thoen, S. T. Chu, H. A. Haus, E. P. Ippen, L. C. Kimerling and W. Greene, *IEEE Photonics Technol. Lett.* **10**, 549-551 (1998).
- [Liu 1975] S. T. Liu and R. B. Maciolek, *Journal of Electronic Materials* **4**, 91-100 (1975).
- [Lorenzo 1995] A. Lorenzo, H. Jaffrezic, B. Roux, G. Boulon and J. GarciaSole, *Applied Physics Letters* **67**, 3735-3737 (1995).
- [Lorenzo 1997] A. Lorenzo, H. Loro, J. E. M. Santiuste, M. C. Terrile, G. Boulon, L. E. Bausa and J. G. Sole, *Optical Materials* **8**, 55-63 (1997).
- [Lv 2011] X. J. Lv, J. Lu, Z. D. Xie, J. Yang, G. Zhao, P. Xu, Y. Q. Qin and S. N. Zhu, *Opt. Lett.* **36**, 7-9 (2011).
- [Magel 1990] G. Magel, M. Fejer and R. Byer, *Applied physics letters* **56**, 108-110 (1990).
- [Martin Rodriguez 2008] E. Martin Rodriguez, D. Jaque, J. Garcia Sole and R. Pankrath, *Applied Physics Letters* **92**, 181107 (2008).
- [Matsumoto 1991] S. Matsumoto, E. Lim, H. Hertz and M. Fejer, *Electron. Lett.* **27**, 2040-2042 (1991).
- [Matthias 1949] B. T. Matthias, *Physical Review* **75**, 1771-1771 (1949).
- [Matthias, Remeika 1949] B. T. Matthias and J. P. Remeika, *Physical Review* **76**, 1886-1887 (1949).
- [Megaw 1954] H. D. Megaw, *Acta Crystallographica* **7**, 187-194 (1954).

- [Megumi 1976] K. Megumi, N. Nagatsuma, Y. Kashiwada and Y. Furuhashi, *Journal of Materials Science* **11**, 1583-1592 (1976).
- [Megumi 1977] K. Megumi, H. Kozuka, M. Kobayashi and Y. Furuhashi, *Applied Physics Letters* **30**, 631-633 (1977).
- [Menicucci 2008] N. C. Menicucci, S. T. Flammia and O. Pfister, *Physical Review Letters* **101**, 130501 (2008).
- [Meyer 2002] B. Meyer and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **65**, 104111 (2002).
- [Meyn 1999] J.-P. Meyn, M. Klein, D. Woll, R. Wallenstein and D. Rytz, *Opt. Lett.* **24**, 1154-1156 (1999).
- [Midwinter 1965] Midwinter J. and J. Warner, *British Journal of Applied Physics* **16**, 1135-1142 (1965).
- [Mikha 1990] A. M. Prokhorov and IUS. Kuzminov. Physics and Chemistry of Crystalline Lithium Niobate. Bristol/New York: Hilger. 377 pp (1990).
- [Ming 1982] N.B. Ming, J.-F. Hong and D. Feng, *Journal of Materials Science* **17**, 1663-1670 (1982).
- [Mitsui 1981] [Mitsui 1981] “Landolt-Börnstein: *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, New Series”. Ed. K.H. Hellwege, Volume 16, Springer Verlag Berlin, New York 1981.
- [Miyata 2011] K. Miyata, V. Petrov and F. Noack, *Opt. Lett.* **36**, 3627-3629 (2011).
- [Molina 2007] P. Molina, D. Sarkar, M. O. Ramirez, J. G. Sole, L. E. Bausa, B. J. Garcia and J. E. M. Santiuste, *Applied Physics Letters* **90**, 141901 (2007).
- [Molina 2008] P. Molina, M. D. Ramirez and L. E. Bausa, *Advanced Functional Materials* **18**, 709-715 (2008).
- [Molina 2009] P. Molina, M. O. Ramirez, J. Garcia-Sole and L. E. Bausa, *Optical Materials* **31**, 1777-1780 (2009).
- [Molina, Ramirez 2009] P. Molina, M. O. Ramirez, J. V. Garcia-Santizo, S. Alvarez-Garcia, R. Pazik, W. Strek, P. J. Deren and L. E. Bausa, *Applied Physics Letters* **95**, 051103 (2009).
- [Molina, Alvarez-Garcia 2009] P. Molina, S. Alvarez-Garcia, M. O. Ramirez, J. Garcia-Sole, L. E. Bausa, H. Zhang, W. Gao, J. Wang and M. Jiang, *Applied Physics Letters* **94**, 071111 (2009).

- [Molina 2010] P. Molina, M. O. Ramirez, B. J. Garcia and L. E. Bausa, *Applied Physics Letters* **96**, 261111 (2010).
- [Molotskii 2003] M. Molotskii, A. Agronin, P. Urenski, M. Shvebelman, G. Rosenman and Y. Rosenwaks, *Physical Review Letters* **90**, 107601 (2003).
- [Molotskii 2007] M. Molotskii, Y. Rosenwaks and G. Rosenman, *Annu. Rev. Mater. Res.* **37**, 271-296 (2007).
- [Mollenauer 1980] L. F. Mollenauer, R. H. Stolen and J. P. Gordon, *Physical Review Letters* **45**, 1095-1098 (1980).
- [Montoya 1999] E. Montoya, A. Lorenzo and L. E. Bausa, *Journal of Physics-Condensed Matter* **11**, 311-320 (1999).
- [Montoya 2000] E. Montoya, J. A. Sanz-Garcia, J. Capmany, L. E. Bausa, A. Dening, T. Kellner and G. Huber, *Journal of Applied Physics* **87**, 4056-4062 (2000).
- [Montoya 2001] E. Montoya, F. Agullo-Rueda, S. Manotas, J. G. Sole and L. E. Bausa, *Journal of Luminescence* **94**, 701-705 (2001).
- [Morozovska 2013] A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, G. Svechnikov and S. V. Kalinin, *Journal of Applied Physics* **113**, 187203-187203-187209 (2013).
- [Mouras 2000] R. Mouras, M. D. Fontana, P. Bourson and A. V. Postnikov, *Journal of Physics-Condensed Matter* **12**, 5053-5059 (2000).
- [Muller 2003] M. Muller, E. Soergel and K. Buse, *Applied physics letters* **83**, 1824-1826 (2003).
- [Muñoz-Santiuste 2012] J. E. Muñoz-Santiuste, H. Loro, R. Marino, P. Goldner, V. Vasyliiev, E. G. Vllora, K. Shimamura, P. Molina, M. O. Ramírez and L. E. Bausá, *Phys. Rev. B* **85**, 184110 (2012).
- [Neurgaonkar 1987] R. R. Neurgaonkar, W. K. Cory, J. R. Oliver, M. D. Ewbank and W. F. Hall, *Optical Engineering* **26**, 392-405 (1987).
- [Neurgaonkar 1988] R. R. Neurgaonkar, W. F. Hall, J. R. Oliver, W. W. Ho and W. K. Cory, *Ferroelectrics* **87**, 167-179 (1988).
- [Nutt 1992] A. C. G. Nutt, V. Gopalan and M. C. Gupta, *Applied Physics Letters* **60**, 2828-2830 (1992).
- [Ofan 2011] A. Ofan, M. Lilienblum, O. Gaathon, A. Sehrbrock, A. Hoffmann, S. Bakhru, H. Bakhru, S. Irsen, R. M. Osgood, Jr. and E. Soergel, *Nanotechnology* **22**, 285309 (2011).

- [Padilla 1996] J. Padilla, W. Zhong and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **53**, R5969-R5973 (1996).
- [Pollnau 2000] M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Luthi, H. U. Gudel and M. P. Hehlen, *Phys. Rev. B* **61**, 3337-3346 (2000).
- [Poykko 1999] S. Poykko and D. J. Chadi, *Applied Physics Letters* **75**, 2830-2832 (1999).
- [Pysher 2010] M. Pysher, A. Bahabad, P. Peng, A. Arie and O. Pfister, *Opt. Lett.* **35**, 565-567 (2010).
- [Quilichini 1975] M. Quilichini, J. F. Ryan, J. F. Scott and H. J. Guggenheim, *Solid State Communications* **16**, 471-475 (1975).
- [Ramirez 2004] M. O. Ramirez, D. Jaque, L. Ivleva and L. E. Bausa, *Journal of Applied Physics* **95**, 6185-6191 (2004).
- [Ramirez 2005] M. O. Ramirez, D. Jaque, L. E. Bausa, J. G. Sole and A. A. Kaminskii, *Physical Review Letters* **95**, 267401 (2005).
- [Ramirez 2006] M. O. Ramirez, L. E. Bausa, A. Speghini, M. Bettinelli, L. Ivleva and J. G. Sole, *Phys. Rev. B* **73**, 035119 (2006).
- [Ramirez 2012] M. O. Ramirez, P. Molina and L. E. Bausa, *Optical Materials* **34**, 524-535 (2012).
- [Rankin 2007] C. Rankin, C.-H. Chou, D. Conklin and D. A. Bonnell, *ACS nano* **1**, 234-238 (2007).
- [Recker 1974] K. Recker, Wallrafe.F and S. Haussuhl, *Journal of Crystal Growth* **26**, 97-100 (1974).
- [Restoin 2000] C. Restoin, C. Darraud-Taupiac, J. L. Decossas, J. C. Vareille, J. Hauden and A. Martinez, *Journal of Applied Physics* **88**, 6665-6668 (2000).
- [Restoin 2003] C. Restoin, S. Massy, C. Darraud-Taupiac and A. Barthelemy, *Optical Materials* **22**, 193-199 (2003).
- [Rey 1998] J. M. Rey, H. Bill, D. Lovy and H. Hagemann, *Journal of Alloys and Compounds* **268**, 60-65 (1998).
- [Ridah 1997] A. Ridah, P. Bourson, M. D. Fontana and G. Malovichko, *Journal of Physics-Condensed Matter* **9**, 9687-9693 (1997).

- [Rodriguez 2005] B. J. Rodriguez, R. J. Nemanich, A. Kingon, A. Gruverman, S. V. Kalinin, K. Terabe, X. Y. Liu and K. Kitamura, *Applied Physics Letters* **86**, 012906 (2005).
- [Rodriguez 2011] F. J. Rodriguez, C. Yao, J. L. Dominguez-Juarez, J. Bravo-Abad and J. Martorell, *Opt. Lett.* **36**, 1347-1349 (2011).
- [Rolin 1967] M. Rolin and M. Clausier, *Revue Internationale Des Hautes Temperatures Et Des Refractaires* **4**, 39 (1967).
- [Romero 2000] J. J. Romero, D. Jaque, L. E. Bausá, A. A. Kaminskii and J. García Solé, *Journal of Luminescence* **87–89**, 877-879 (2000).
- [Romero 2001] J. J. Romero, D. Jaque, Garc, x, J. a Sole and A. A. Kaminskii, *Applied Physics Letters* **78**, 1961-1963 (2001).
- [Rosenman 1998] G. Rosenman, A. Skliar, D. Eger, M. Oron and M. Katz, *Applied physics letters* **73**, 3650 (1998).
- [Rosenman 2003] G. Rosenman, P. Urenski, A. Agronin, A. Arie and Y. Rosenwaks, *Applied physics letters* **82**, 3934-3936 (2003).
- [Rosenman, Urenski 2003] G. Rosenman, P. Urenski, A. Agronin, Y. Rosenwaks and M. Molotskii, *Applied physics letters* **82**, 103-105 (2003).
- [Rossi 2009] A. Rossi, G. Vallone, A. Chiuri, F. De Martini and P. Mataloni, *Physical Review Letters* **102**, 153902 (2009).
- [Saltiel 2008] S. M. Saltiel, D. N. Neshev, R. Fischer, W. Krolikowski, A. Arie and Y. S. Kivshar, *Physical Review Letters* **100**, 103902 (2008).
- [Saltiel 2009] S. M. Saltiel, Y. Sheng, N. Voloch-Bloch, D. N. Neshev, W. Krolikowski, A. Arie, K. Koynov and Y. S. Kivshar, *IEEE J. Quantum Electron.* **45**, 1465-1472 (2009).
- [Saltiel, Neshev 2009] S. M. Saltiel, D. N. Neshev, W. Krolikowski, A. Arie, O. Bang and Y. S. Kivshar, *Opt. Lett.* **34**, 848-850 (2009).
- [Scott 2007] J. Scott, *Science* **315**, 954-959 (2007).
- [Schaeffer 2001] R. D. Schaeffer and T. Hannon, *Laser Focus World* **37**, 115 (2001).
- [Schlarb 1993] U. Schlarb and K. Betzler, *Phys. Rev. B* **48**, 15613-15620 (1993).

- [Sheng 2010] Y. Sheng, A. Best, H.-J. Butt, W. Krolikowski, A. Arie and K. Koynov, *Optics Express* **18**, 16539-16545 (2010).
- [Sheng, Saltiel 2010] Y. Sheng, S. M. Saltiel, W. Krolikowski, A. Arie, K. Koynov and Y. S. Kivshar, *Opt. Lett.* **35**, 1317-1319 (2010).
- [Sheng 2011] Y. Sheng, W. Wang, R. Shiloh, V. Roppo, Y. Kong, A. Arie and W. Krolikowski, *Applied Physics Letters* **98**, 241114 (2011).
- [Sheng, Wang 2011] Y. Sheng, W. Wang, R. Shiloh, V. Roppo, A. Arie and W. Krolikowski, *Opt. Lett.* **36**, 3266-3268 (2011).
- [Shimamura 2005] K. Shimamura, E. G. Villora, K. Muramatsu and N. Ichinose, *Journal of Crystal Growth* **275**, 128-134 (2005).
- [Shimamura 2006] K. Shimamura, E. G. Villora, H. Zeng, M. Nakamura, S. Takekawa and K. Kitamura, *Applied Physics Letters* **89**, 2403917 (2006).
- [Shirane 1950] G. Shirane, S. Hoshino and K. Suzuki, *Physical Review* **80**, 1105-1106 (1950).
- [Shoji 1997] I. Shoji, T. Kondo, A. Kitamoto, M. Shirane and R. Ito, *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 2268-2294 (1997).
- [Shur 1998] V. Y. Shur, R. G. Batchko, E. L. Rumyantsev, G. D. Miller, M. M. Fejer and R. L. Byer, Applications of Ferroelectrics, 1998. ISAF 98. Proceedings of the Eleventh IEEE International Symposium on.
- [Shur 1999] V. Shur, E. Rumyantsev, R. Batchko, G. Miller, M. Fejer and R. Byer, *Ferroelectrics* **221**, 157-167 (1999).
- [Simagina 2011] L. Simagina, E. Mishina, S. Semin, N. Ilyin, T. Volk, R. Gainutdinov and L. Ivleva, *Journal of Applied Physics* **110**, 052015 (2011).
- [Sones 2002] C. L. Sones, S. Mailis, W. S. Brocklesby, R. W. Eason and J. R. Owen, *Journal of Materials Chemistry* **12**, 295-298 (2002).
- [Sones 2005] C. L. Sones, M. C. Wengler, C. E. Valdivia, S. Mailis, R. W. Eason and K. Buse, *Applied Physics Letters* **86**, 212901 (2005).
- [Sones, Valdivia 2005] C. Sones, C. Valdivia, J. Scott, S. Mailis, R. Eason, D. Scrymgeour, V. Gopalan, T. Jungk and E. Soergel, *Appl Phys B* **80**, 341-344 (2005).
- [Sones 2008] C. Sones, A. Muir, Y. Ying, S. Mailis, R. Eason, T. Jungk, A. Hoffmann and E. Soergel, *Applied Physics Letters* **92**, 072905 (2008).

- [Sono 2006] T. J. Sono, J. G. Scott, C. L. Sones, C. E. Valdivia, S. Mailis, R. W. Eason, J. G. Frey and L. Danos, *Phys. Rev. B* **74**, 205424 (2006).
- [Steigerwald 2011] H. Steigerwald, Y. J. Ying, R. W. Eason, K. Buse, S. Mailis and E. Soergel, *Applied Physics Letters* **98**, 062902 (2011).
- [Steiner 2008] R. Steiner, Medical Applications of Mid-IR Solid-State Lasers. *Mid-Infrared Coherent Sources and Applications*. M. Ebrahim-Zadeh and I. Sorokina, Springer Netherlands: 575-588 (2008).
- [Stone 2011] G. Stone, B. Knorr, V. Gopalan and V. Dierolf, *Phys. Rev. B* **84**, 134303 (2011).
- [Stone 2012] G. Stone and V. Dierolf, *Opt. Lett.* **37**, 1032-1034 (2012).
- [Stone 2013] G. Stone, D. Lee, H. Xu, S. R. Phillpot and V. Dierolf, *Applied Physics Letters* **102**, 042905 (2013).
- [Taverner 1998] D. Taverner, N. Broderick, D. Richardson, R. Laming and M. Ibsen, *Opt. Lett.* **23**, 328-330 (1998).
- [Terabe 2003] K. Terabe, M. Nakamura, S. Takekawa, K. Kitamura, S. Higuchi, Y. Gotoh and Y. Cho, *Applied physics letters* **82**, 433-435 (2003).
- [Terhune 1962] R. W. Terhune, P. D. Maker and C. M. Savage, *Physical Review Letters* **8**, 404-406 (1962).
- [Tian 2004] L. Tian, V. Gopalan and L. Galambos, *Applied Physics Letters* **85**, 4445-4447 (2004).
- [Tien 1970] P. Tien, R. Ulrich and R. Martin, *Applied Physics Letters* **17**, 447-450 (1970).
- [Tittel 2003] F. K. Tittel, D. Richter and A. Fried, *Mid-infrared laser applications in spectroscopy*. Solid-State Mid-Infrared Laser Sources. I. T. Sorokina and K. L. Vodopyanov. **89**: 445-510 (2003).
- [Trull 2007] J. Trull, C. Cojocaru, R. Fischer, S. M. Saltiel, K. Staliunas, R. Herrero, R. Vilaseca, D. N. Neshev, W. Krolikowski and Y. S. Kivshar, *Optics Express* **15**, 15868-15877 (2007).
- [Tunyagi 2003] A. R. Tunyagi, M. Ulex and K. Betzler, *Physical Review Letters* **90**, 243901 (2003).
- [Uchino 2000] K. Uchino. *Ferroelectric devices*, CRC Press (2000).

- [Ulex 2004] M. Ulex, R. Pankrath and K. Betzler, *Journal of Crystal Growth* **271**, 128-133 (2004).
- [Valasek 1921] J. Valasek, *Physical review* **17**, 475 (1921).
- [Valdivia 2005] C. E. Valdivia, C. L. Sones, J. G. Scott, S. Mailis, R. W. Eason, D. A. Scrymgeour, V. Gopalan, T. Jungk, E. Soergel and I. Clark, *Applied Physics Letters* **86**, 022906 (2005).
- [Venturin 1968] E.L. Venturin, E. G. Spencer, P. V. Lenzo and A. A. Ballman, *Journal of Applied Physics* **39**, 343 (1968).
- [Villora 2009] E. G. Villora, K. Shimamura, K. Sumiya and H. Ishibashi, *Optics Express* **17**, 12362-12378 (2009).
- [Villora 2010] E. G. Villora, P. Molina, S. Alvarez, J. V. Garcia-Santizo, M. O. Ramirez, K. Shimamura and L. E. Bausa, *Journal of Applied Physics* **107**, 033106 (2010).
- [Volk 1997] T. Volk, T. Woike, U. Doerfler, R. Pankrath, L. Ivleva and M. Woehlecke, *Ferroelectrics* **203**, 457-470 (1997).
- [Volk 2000] T. R. Volk, V. Y. Salobutin, L. I. Ivleva, N. M. Polozkov, R. Pankrath and M. Woehlecke, *Physics of the Solid State* **42**, 2129-2136 (2000).
- [Volk 2001] T. Volk, L. Ivleva, P. Lykov, N. Polozkov, V. Salobutin, R. Pankrath and M. Wohlecke, *Optical Materials* **18**, 179-182 (2001).
- [Volk 2010] T. R. Volk, L. V. Simagina, R. V. Gainutdinov, A. L. Tolstikhina and L. I. Ivleva, *Journal of Applied Physics* **108**, 042010 (2010).
- [Voronova 2005] V. Voronova, N. Shiran, A. Gektin, V. Nesterkina, K. Shimamura and N. Ichinose, *Physica Status Solidi C* **12**, 543-546 (2005).
- [Wainer 1942] E. Wainer and A. N. Salomon, *Elect. Repts* **8**, (1942).
- [Wang 2005] W. Wang, Y. Wang, K. Allaart and D. Lenstra, *Optics communications* **253**, 164-171 (2005).
- [Webjorn 1994] J. Webjorn, V. Pruneri, P. S. J. Russell, J. Barr and D. Hanna, *Electron. Lett.* **30**, 894-895 (1994).
- [Weis 1985] R. S. Weis and T. K. Gaylord, *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **37**, 191-203 (1985).

- [Wengler 2004] M. Wengler, B. Fassbender, E. Soergel and K. Buse, *Journal of applied physics* **96**, 2816-2820 (2004).
- [Woike 2001] T. Woike, T. Granzow, U. Dorfler, C. Poetsch, M. Wohlecke and R. Pankrath, *Physica Status Solidi a-Applied Research* **186**, R13-R15 (2001).
- [Woike 2003] T. Woike, V. Petricek, M. Dusek, N. K. Hansen, P. Fertey, C. Lecomte, A. Arakcheeva, G. Chapuis, M. Imlau and R. Pankrath, *Acta Crystallographica Section B* **59**, 28-35 (2003).
- [Woltman 2007] S. J. Woltman, G. D. Jay and G. P. Crawford, *Nat. Mater.* **6**, 929-938 (2007).
- [Wong 2002] W.W. Wong. Properties of Lithium Niobate. INSPEC, London (2002).
- [Wood 1987] G. Wood, W. Clark III, M. Miller, E. Sharp, G. Salamo and R. Neurgaonkar, *Quantum Electronics, IEEE Journal of* **23**, 2126-2135 (1987).
- [Xu 1991] Y. Xu. *Ferroelectric materials and their applications*, North-Holland Amsterdam ets (1991).
- [Yamada 1991] M. Yamada and K. Kishima, *Electron. Lett.* **27**, 828-829 (1991).
- [Yamada 1993] M. Yamada, N. Nada, M. Saitoh and K. Watanabe, *Applied Physics Letters* **62**, 435-436 (1993).
- [Yamaga 2000] M. Yamaga, T. Imai and N. Kodama, *Journal of Luminescence* **87-9**, 992-994 (2000).
- [Yamaga 2001] M. Yamaga, K. Hattori, N. Kodama, N. Ishizawa, M. Honda, K. Shimamura and T. Fukuda, *Journal of Physics-Condensed Matter* **13**, 10811-10824 (2001).
- [Yan 2009] C. Yan, X. Xiaodong, X. Jun, Z. Chengchun, Y. Xinbo, L. Xiaoyan and Z. Shengming, *Quantum Electronics, IEEE Journal of* **45**, 1571-1576 (2009).
- [Yanagi 2009] H. Yanagi, R. Takeaki, S. Tomita, A. Ishizumi, F. Sasaki, K. Yamashita and K. Oe, *Applied Physics Letters* **95**, (2009).
- [Yariv 1989] A. Yariv, Quantum electronics, John Wiley& Sons (1989).
- [Yazdani 2003] F. Yazdani, M. L. Sundheimer and A. S. L. Gomes, Microwave and Optoelectronics Conference, 2003. IMOC 2003. Proceedings of the 2003 SBMO/IEEE MTT-S International.

- [Yin 2007] X. Yin, S. Zhang and Z. Tian, *Optics and Laser Technology* **39**, 510-513 (2007).
- [Yoshinaga 1990] H. Yoshinaga, K. Kitayama and H. Oguri, *Applied Physics Letters* **56**, 1728-1730 (1990).
- [Yraola 2013] E. Yraola, P. Molina, J. L. Plaza, M. O. Ramirez and L. E. Bausa, *Adv. Mater.* **25**, 910-915 (2013).
- [Yuan 2011] L. Yuan, J. Shi and X. Chen, *Applied Optics* **50**, 6352-6357 (2011).
- [Zelmon 1997] D. E. Zelmon, D. L. Small and D. Jundt, *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **14**, 3319-3322 (1997).
- [Zeng 2006] H. R. Zeng, K. Shimamura, C. V. Kannan, E. A. G. Villora, S. Takekawa and K. Kitamura, *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **85**, 173-176 (2006).
- [Zeng, Shimamura 2006] H. Zeng, K. Shimamura, C. V. Kannan, E. G. Villora, S. Takekawa and K. Kitamura, *Japanese journal of applied physics* **45**, 6996 (2006).
- [Zeng 2007] H. Zeng, K. Shimamura, E. G. Villora, S. Takekawa and K. Kitamura, *Physica Scripta* **T129**, 108-111 (2007).
- [Zhang 2010] Y. Zhang, F. Wang, K. Geren, S. N. Zhu and M. Xiao, *Opt. Lett.* **35**, 178-180 (2010).
- [Zhang, Wen 2010] Y. Zhang, J. Wen, S. N. Zhu and M. Xiao, *Physical Review Letters* **104**, 183901 (2010).
- [Zhu 1997] S. Zhu, Y. Y. Zhu and N. B. Ming, *Science* **278**, 843-846 (1997).